N° d'ordre au C.N.R.S.

A.O.11.652

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard BARBEY

ETUDE DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE EN MILIEU ORGANIQUE DES HYDRAZONES ET DES PYRAZOLINES

soutenue le 30 septembre 1975

M	E. MARECHAL	Professeur	Président
Melle	M. DEVAUD	Professeur	
MM.	G. CAUQUIS	Professeur	
	G. QUEGUINER	Professeur	
	C. CAULLET	Professeur	
	M. GENIES	Maître assistant Docteur	

N° d'ordre au C.N.R.S.
A.0.11.652

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard BARBEY

ETUDE DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE EN MILIEU ORGANIQUE DES HYDRAZONES ET DES PYRAZOLINES

soutenue le 30 septembre 1975

M	E. MARECHAL	Professeur	Président
Melle	M. DEVAUD	Professeur	
MM.	G. CAUQUIS	Professeur	
	G. QUEGUINER	Professeur	
	C. CAULLET	Professeur	
	M. GENIES	Maître assistant Docteur	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0015

Je remercie Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, de m'avoir permis de réaliser ces recherches dans les Laboratoires de l'INSCIR.

Je remercie Monsieur le Professeur MARECHAL de l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de présider mon jury ainsi que Mademoiselle DEVAUD et Monsieur QUEGUINER pour leur participation à ce jury.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur CAUQUIS ainsi que Monsieur GENIES grâce à la collaboration desquels j'ai pu mener à bien ce travail.

Je tiens également à assurer Monsieur le Professeur CAULLET qui a dirigé ce travail, de ma gratitude pour m'avoir assisté et encouragé tout au long de sa réalisation.

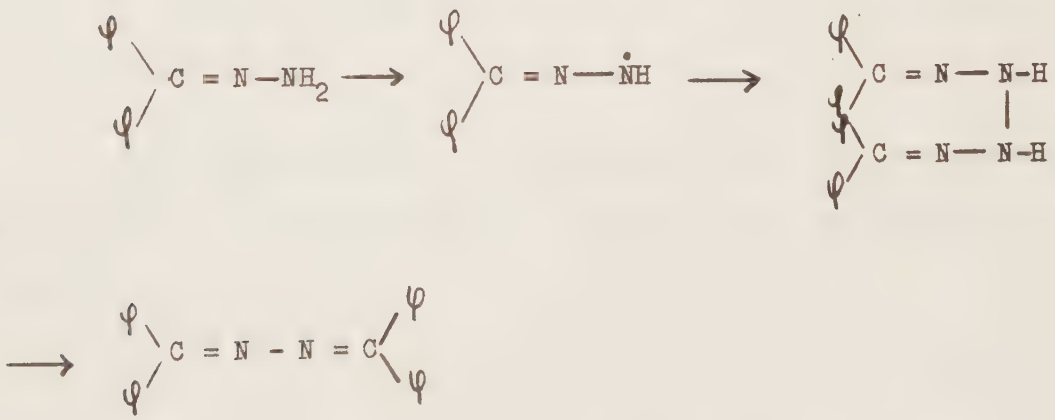
Mes remerciements vont enfin à tous ceux, chercheurs et personnels de laboratoire, qui m'ont assisté dans la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION

Différentes études de l'oxydation chimique des hydrazones sont décrites. Ainsi, Lee Izwin SMITH montre que l'oxydation de la benzophénone hydrazone par l'oxyde mercurique dans l'éther de pétrole conduit au= diphényle diazométhane (1).

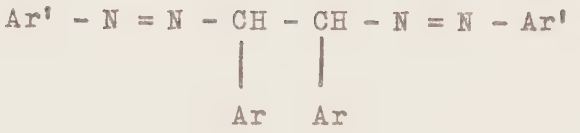
H.J.BESTMANN et H. FRITZSCHE oxydent la benzophénone en présence de bromure de triphényl phosphine dans le benzène et obtiennent ainsi= la benzophénone triphénylphosphazine (2).

D.HR BORTON, R.E. O'BRIEN et S STERNELL (3) montrent que la benzophénone hydrazone s'oxyde dans l'éthanol en présence de potasse pour donner l'azine correspondante suivant le mécanisme



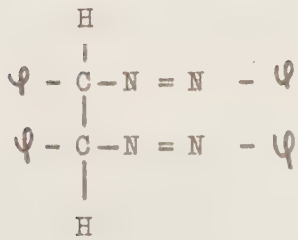
C. WINTER (4) montre que les phényl hydrazones du type $A_r - CH = N - NH - A_{r'}$ conduisent aux deux dimères suivants :

et

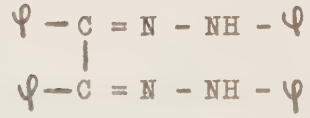


Ila BHATNAGAR et M.V. GEORGE (5) ont étudié la benzophénone phénylhydrazone, l'acétophénone phényl hydrazone et la p-bromo acétophénone phénylhydrazone qui, oxydées par le dioxyde de manganèse dans le benzène, le toluène ou le cumène donnent la cétone correspondante ainsi que le biphényle.

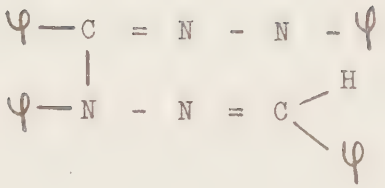
Les phénylhydrazones de l'aldéhyde oxydées par le dioxyde de manganèse dans le benzène donnent le biphényl et les différents dimères suivants :



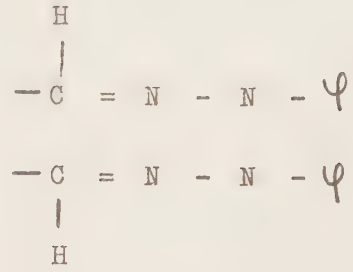
(I) bisbenzèneazo 1, 2-diphényl éthane 2,3



(II) benzil ozazone

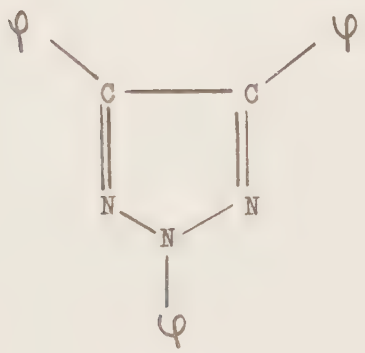


(III) N^{α}, $N^{\beta'}$ diphényl N benzalbenz hydrazine



(IV) diphényl 2,3 - dibenzaltétrazène 1, 4

et

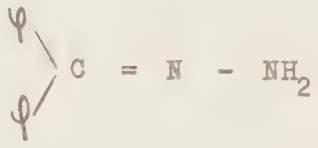


(V) triphényl 2,4,5 triazole 1, 2, 3

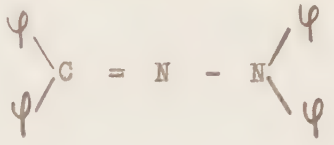
Excepté l'étude effectuée par F. PRAGST sur les diazo obtenus à partir de certaines hydrazones (6), à notre connaissance, il n'a été entrepris aucune étude électrochimique sur les hydrazones.

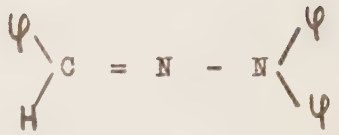
A la suite des travaux de CAUQUIS et GENIES (7) qui, à partir de l'oxydation électrochimique d'hydrazines phénylées ont mis en évidence la formation de cations stables qu'ils ont fait réagir sur des substrats organiques (8 - 9), il nous est apparu intéressant d'entreprendre l'étude de l'oxydation électrochimique des trois hydrazones suivantes :

La benzophénone hydrazone (BPH)



La benzophénone diphénylhydrazone (BDPH)



et la benzaldéhyde diphénylhydrazone (BDH) 

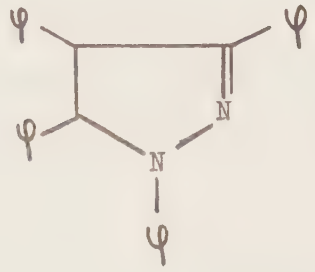
En effet, en travaillant dans l'acétonitrile, nous pouvions espérer obtenir des cations analogues à ceux obtenus à partir des hydrazines par CAUQUIS et GENIES ou à partir de certaines hydrazones comme HUNIG (9')

En fait, l'oxydation électrochimique de ces hydrazones conduit à des composés différents et c'est simplement en oxydant la benzaldéhyde diphénylhydrazone en milieu nucléophile que nous passons par l'intermédiaire d'un cation instable (10)

Après l'étude de l'oxydation électrochimique de ces quelques hydrazones linéaires, nous avons voulu voir si en étudiant des hydrazones cycliques ou pyrazolines, nous obtiendrions des résultats analogues.

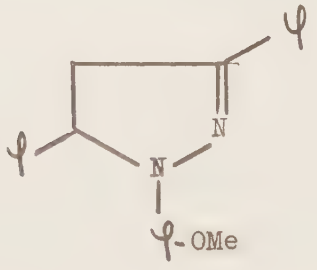
Nous avons ainsi étudié les quatre pyrazolines suivantes :

La tétraphényl 1, 3, 4, 5 Δ_2 pyrazoline :



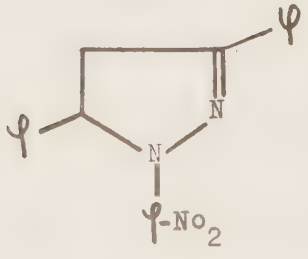
(TEHP)

La paraméthoxy phényl 1 diphényl 3, 5 Δ_2 pyrazoline :



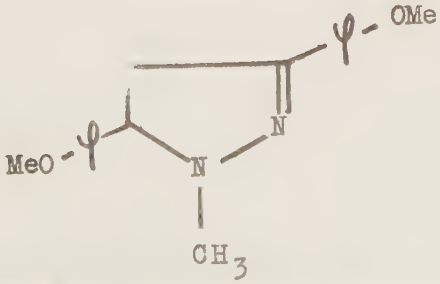
(PMP)

La paranitro phényl 1, diphényl 3, 5 $_2$ pyrazoline



(PNP)

et la N Méthyl para méthoxy diphényl 3, 5 Δ_2 pyrazoline :



(NMP)

Ces pyrazolines qui peuvent être considérées comme des hydrazones

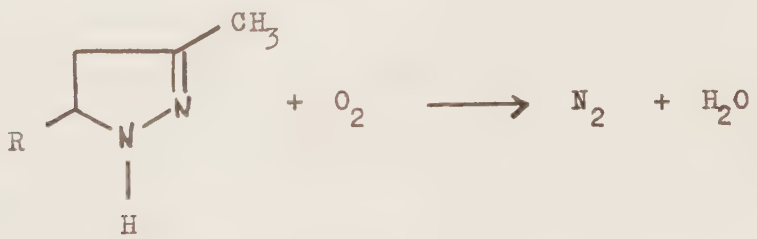
cycliques sont les formes les plus stables des pyrazolines qui sont des hétérocycles non aromatiques. La substitution sur le noyau nous laissait espérer une stabilité assez grande des intermédiaires d'oxydation.

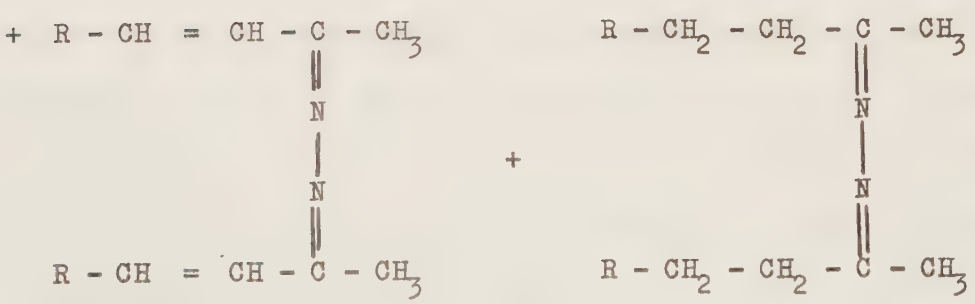
Les pyrazolines sont très facilement oxydables. Ainsi, suivant la nature de l'agent oxydant, elles peuvent conduire à des produits différents.

Tout d'abord, par photochimie, en présence d'oxygène, il est possible d'obtenir le pyrazole correspondant (11)

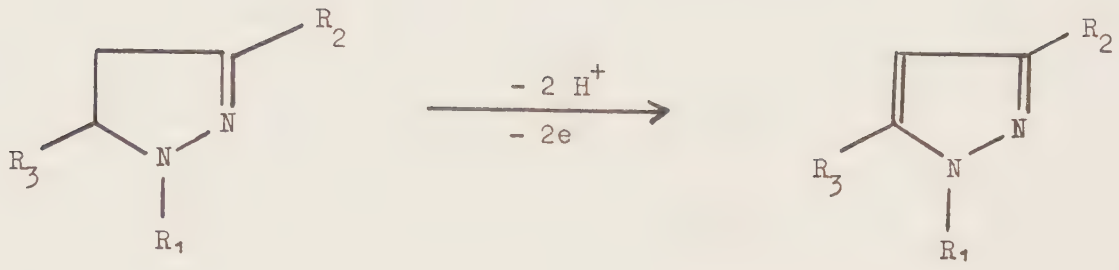
La pyrolyse des pyrazolines conduit à des dérivés du cyclopropane (12)

Par voie chimique, il est également possible d'obtenir le pyrazole par oxydation par le brome (13) ou le tétracétate de plomb (14) mais, en général, il y a ouverture du cycle et obtention de plusieurs composés (15). Ainsi, les pyrazolines s'altèrent sous l'influence de l'oxygène libre (16) suivant le schéma :





D'autres oxydations chimiques (11 à 20) ont conduit au pyrazole :



Lorsque nous avons entrepris ce travail, il n'avait été effectué aucune oxydation électrochimique des Δ_2 pyrazolines. Depuis lors, quelques études en accord avec nos résultats ont été publiées.(27-28-29)

Ces différentes études ont été effectuées au sein de l'acétonitrile, chargé en perchlorate de lithium 10^{-1} M. L'électrode de référence utilisée est une électrode Ag/Ag^+ 10^{-2}M (30).

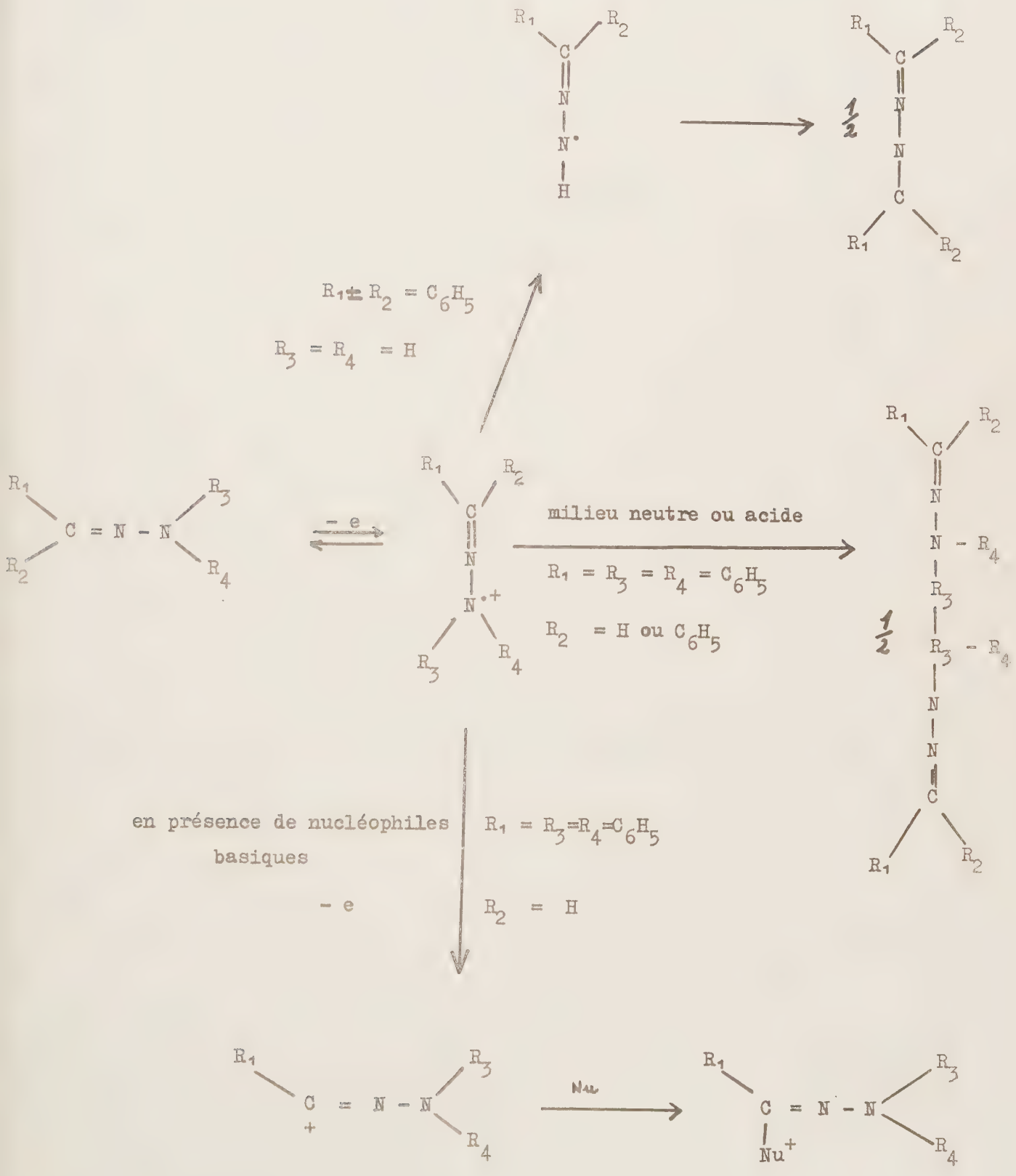
Les méthodes électrochimiques utilisées sont la voltampérométrie classique sur électrode tournante à disque de platine poli (31), la voltampérométrie cyclique ou chronoampérométrie à balayage cyclique du potentiel (32 à 36) la chronopotentiométrie (37) et l'électrolyse à potentiel contrôlé sur une électrode de grande surface associée à la coulométrie.

Par ailleurs, chaque fois que cela a été nécessaire, nous avons utilisé la spectrophotométrie qui nous a permis de suivre l'évolution des spectres visibles au cours de différentes électrolyses à potentiel contrôlé des diverses espèces étudiées ainsi que la résonance paramagnétique électronique qui nous a permis de mettre en évidence la formation de radicaux formés au cours des oxydations à potentiel contrôlé.

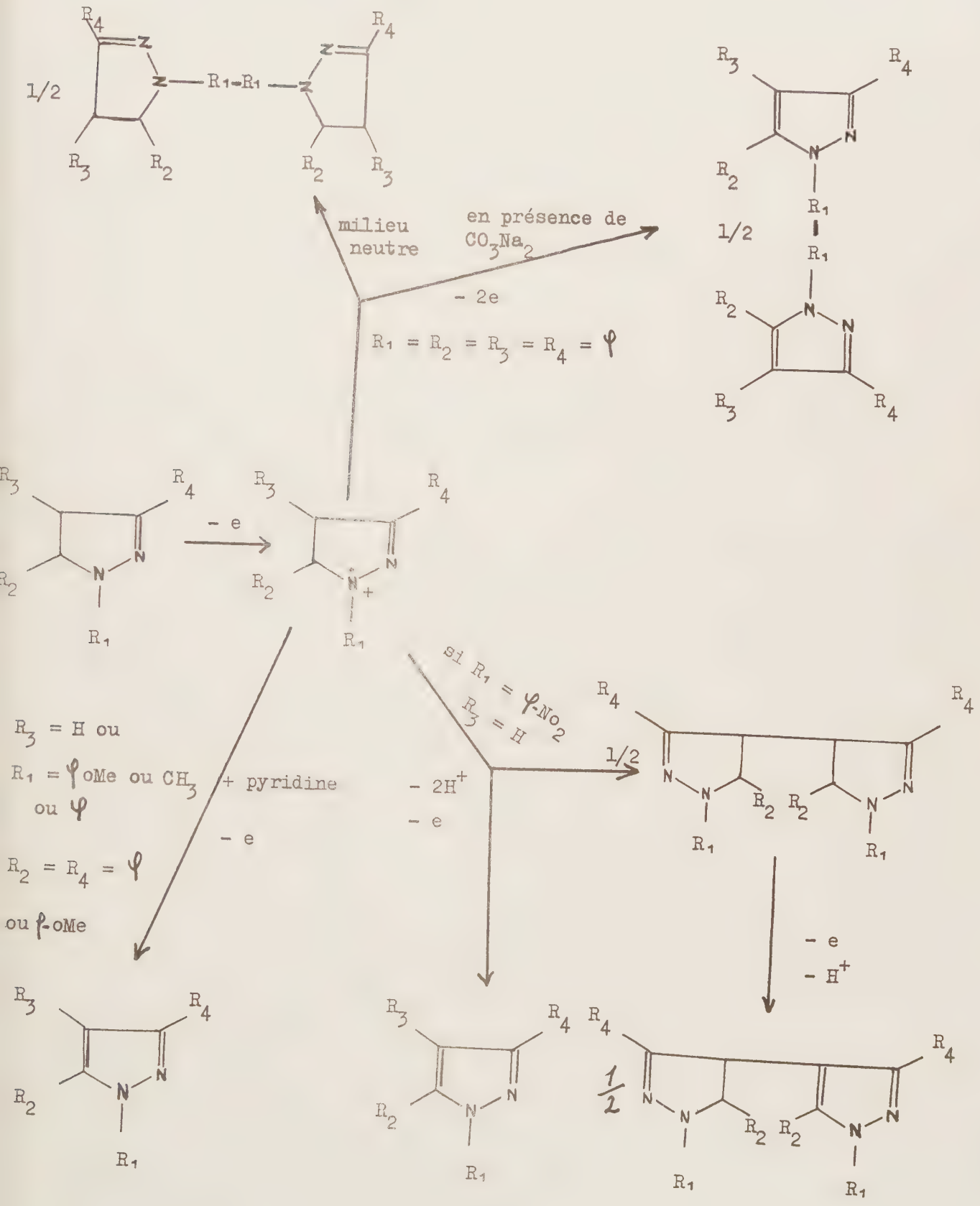
Les composés de synthèse obtenus par voie électrochimique ont été identifiés à l'aide de toutes les méthodes physiques d'élucidation des structures utilisées par les organiciens.

Le plan de ce travail se décompose en autant de chapitres qu'il y a de produits étudiés.

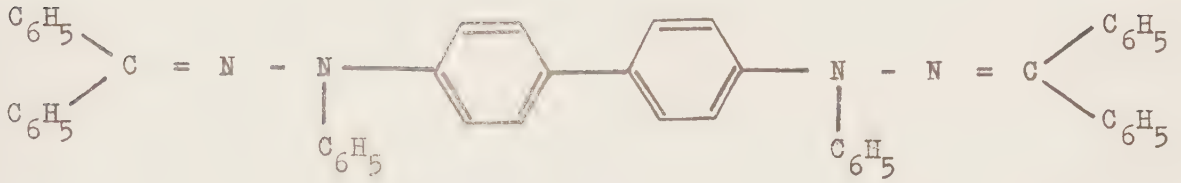
OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES HYDRAZONES

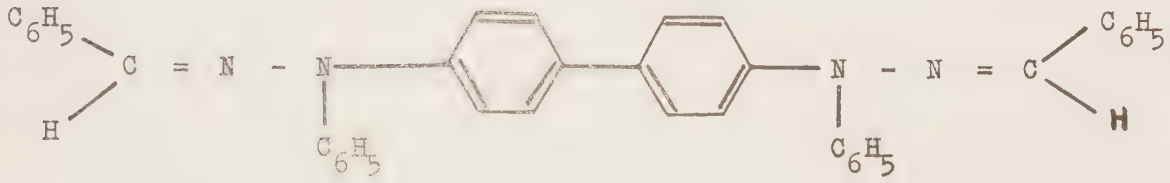


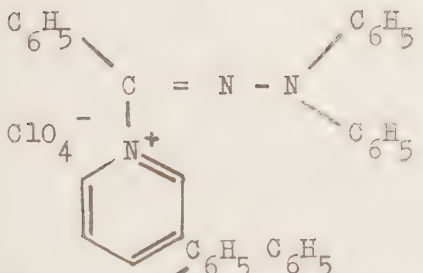
OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES PYRAZOLINES

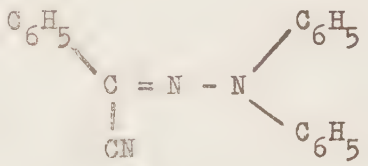


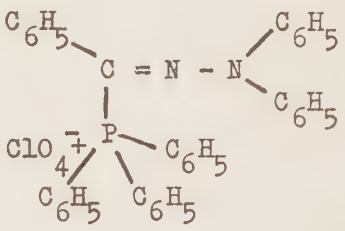
Produits obtenus à partir de l'oxydation électrochimique des hydrazones et des pyrazolines.

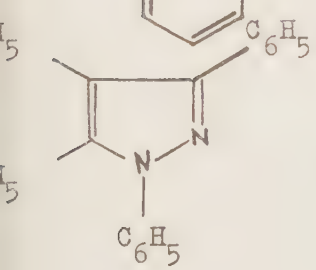


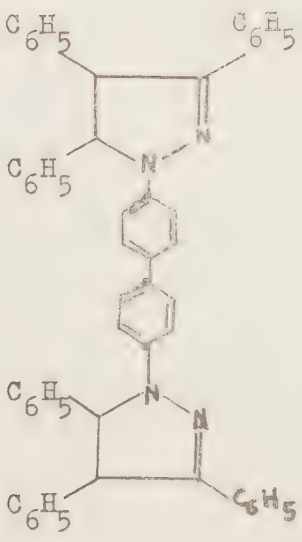


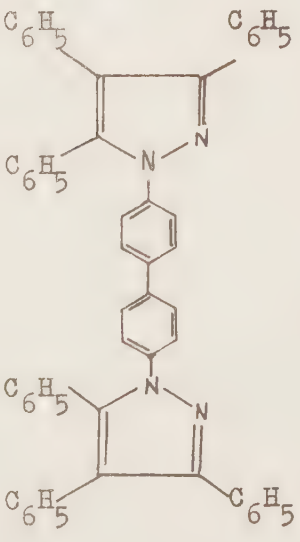


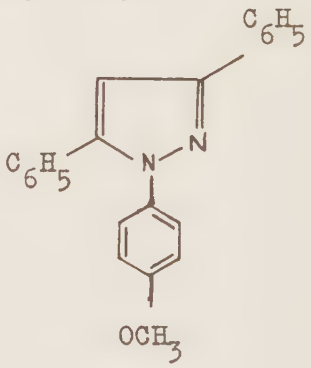


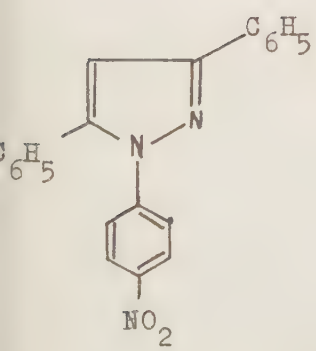


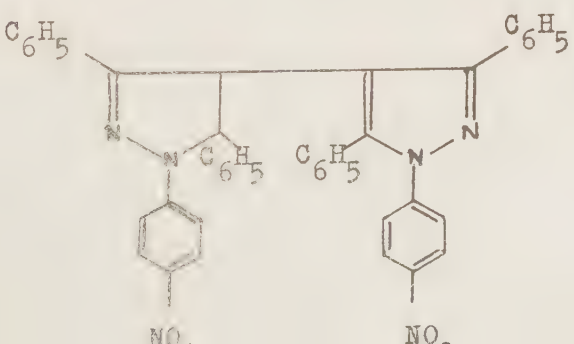


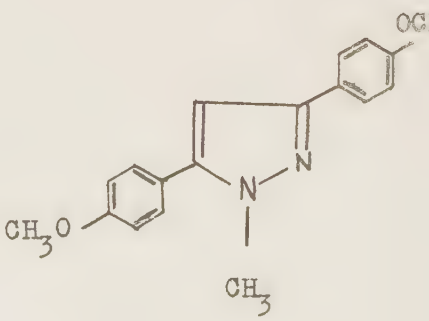












CHAPITRE I

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE

DE LA BENZOPHENONE HYDRAZONE

L A B E N Z O P H E N O N E H Y D R A Z O N E

I - VOLTAMPEROMETRIE ET OXYDATION A POTENTIEL CONTROLE EN MILIEU NEUTRE NON TAMPONNE

Dans l'acétonitrile neutre non tamponné 10^{-1} M en perchlorate de lithium, la benzophénone hydrazone $2,5 \times 10^{-3}$ M présente une courbe intensité potentiel (fig. 1 courbe 1) formée d'une seule vague d'oxydation dont le potentiel de demi vague est E 1/2 = 0,67 V. Cette vague vérifiant le critère de Levich = $i_l = K\ C\ \sqrt{N}$* et uniquement contrôlée par la diffusion (32).

Sa transformée logarithmique $E = f\left(\log \frac{i}{i_{lim} - i}\right)$ n'est pas caractéristique d'un système rapide.

Une oxydation à potentiel contrôlé de 0,9 V a été effectuée sur une électrode de platine de grande surface. Elle conduit à une quantité d'électricité correspondant à une consommation de 0,65 F par mole d'hydrazone. Si en fin d'oxydation on ajoute une base insoluble telle que le carbonate de potassium anhydre, on fait réapparaître la vague de l'hydrazone dans la proportion des deux tiers de la vague initiale. Ce phénomène est dû au fait que, au cours de l'oxydation de l'hydrazone, nous avons libération d'ion H^+ qui protonnent l'hydrazone et lui font perdre son électroactivité.

* i_l = courant limite (A)
N = Nombre de tours par minute
C = concentration en espèce électroactive (mole/l)
K = constante

En effet, nous avons vérifié que la benzophénone hydrazone perdait son électroactivité pour donner $\varphi_2C = N - NH_3^+$ en fixant un proton par mole d'hydrazone. (fig. 1 courbe 4)

II - VOLTAMPEROMETRIE ET OXYDATION A POTENTIEL CONTROLE EN MILIEU BASIQUE

En présence de pyridine en excès (5×10^{-2} M/l) la benzophénone hydrazone en solution $2,5 \times 10^{-3}$M dans l'acétonitrile présente une vague dont la valeur du courant limite est le triple de celle obtenue en milieu neutre non tamponné (fig. 2 courbe 3). Ceci s'explique par le fait que les protons libérés dans la couche de diffusion sont aussitôt neutralisés par la pyridine et ne peuvent ainsi protonner l'hydrazone.

Une oxydation a potentiel contrôlé effectuée dans ces conditions ou en présence de carbonate de potassium insoluble conduit à une quantité d'électricité correspondant à une consommation de deux faradays par mole d'hydrazone.

La courbe obtenue en fin d'oxydation en présence de pyridine (fig. 1 courbe 3) présente une vague d'oxydation de potentiel de demi-vague E 1/2 = 1,18 V et une vague due à la réduction des protons complexés par la pyridine.

$$pyr\,H^+ + e \rightleftharpoons pyr + 1/2\,H_2 \qquad E1/2 = -0,6\ V$$

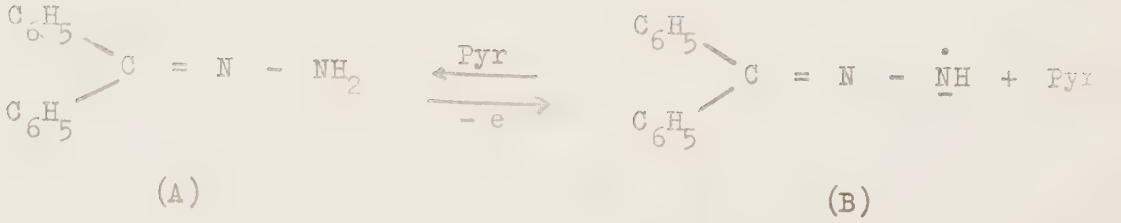
III - OXYDATION PREPARATIVE

Nous avons opéré sous atmosphère d'azote et oxydé à 0,9 V la benzophénone hydrazone en remplaçant la micro électrode de platine par une électrode de grande surface en présence de carbonate de potassium anhydre ou bien en présence de 500 µl de pyridine. La cellule utilisée est décrite dans la partie expérimentale.

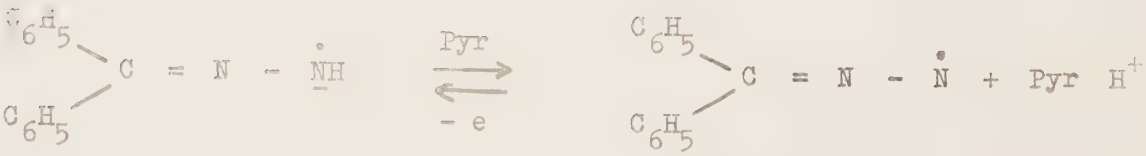
En fin d'oxydation, nous avons pu isoler un produit jaune identifié par comparaison de ses caractéristiques spectrales et de son point de fusion (F 162°) avec ceux de l'azine préparée par voie chimique (2). La vague obtenue en fin d'oxydation de la benzophénone hydrazone se situe au même potentiel que celle de l'azine (1,18 V) et correspond à un rendement électrochimique de l'ordre de 90 % en azine.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble de ces résultats permet de penser que le mécanisme de formation de l'azine par oxydation électrochimique sur électrode de platine de la benzophénone hydrazone est semblable à celui proposé par D.H.R. BARTON, R.E. O'BRIEN et STERNELL (2) pour expliquer l'oxydation chimique de la benzophénone hydrazone c'est à dire :



(A) (B)



(B) (C)

Dans cette hypothèse, il devrait être possible de détecter à électrode disque-anneau (33), l'oxydation du radical neutre (B). Effectivement, nous avons observé sur l'anneau d'une telle électrode tournant à 8000 t mn^{-1} la formation d'un composé plus facilement oxydable que l'hydrazone et qui pourrait être ce radical neutre.

D'autre part, si nous reprenons le schéma réactionnel, nous avons bien affaire à un processus électrochimique global à deux faradays, avec formation de 2 H^+ par mole de benzophénone hydrazone, ce qui explique le triplement de la valeur du courant de la vague de l'hydrazone en présence de pyridine. En effet, par oxydation de l'hydrazone, les protons formés dans la couche de diffusion sont neutralisés par la pyridine et la benzophénone hydrazone peut être oxydée en totalité.

Cette étude électrochimique en milieu anhydre nous a permis de confirmer le mécanisme de l'oxydation de la benzophénone hydrazone en déterminant le nombre de protons dégagés au cours de l'oxydation et en mettant en évidence sur électrode disque-anneau l'oxydation d'un composé plus oxydable que l'hydrazone et qui pourrait être le radical neutre (B).

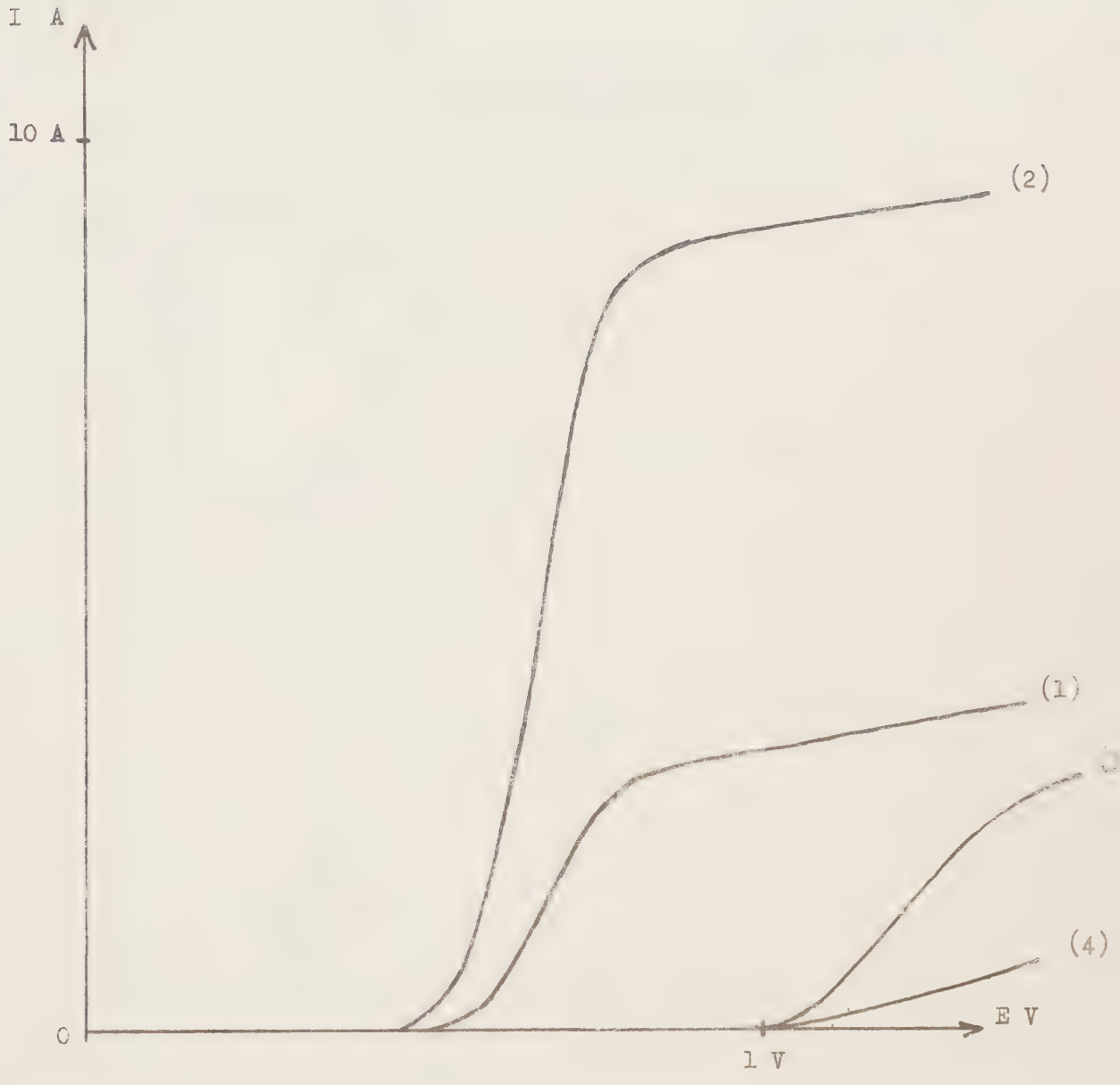


Figure 1 -

1 - Courbe intensité potentiel sur micro électrode tournante à disque de platine poli d'une solution 2,5 x 10^{-3} M de benzophénone hydrazone.

2 - Après addition de 5 x 10^{-3}M de pyridine

3 - Après oxydation à 0,9 V en milieu basique

4 - Solution 2,5 x 10^{-3}M de benzophénone en présence de 2,5 x 10^{-3} M/l d'ions H^+

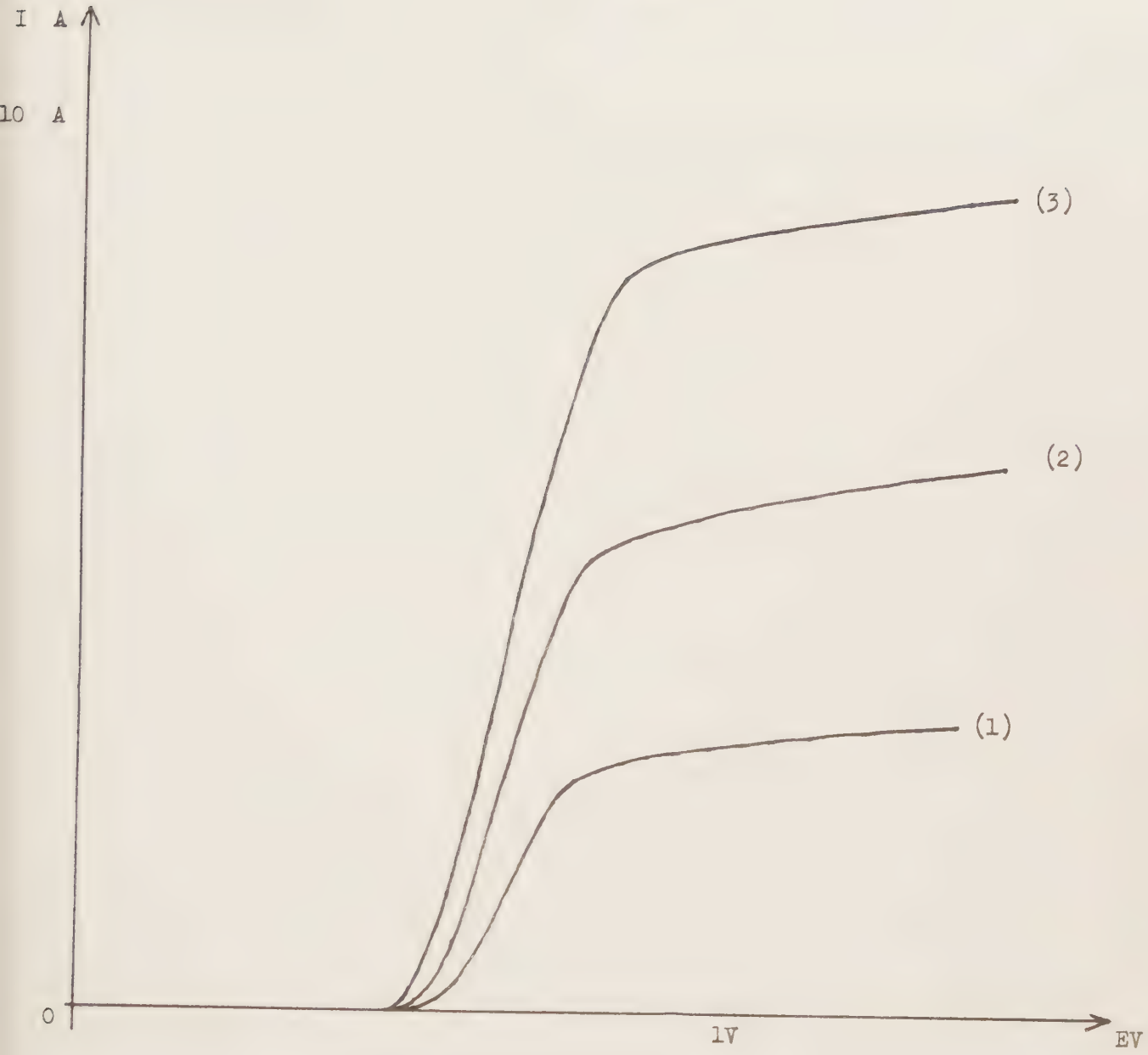


Figure 2 -

Courbe 1 - courbe voltampérométrique de la benzophénone hydrazone $2,5 \times 10^{-3}$M.

Courbe 2 - Courbe voltampérométrique après addition de pyridine $2,5 \times 10^{-3}$ M.

Courbe 3 - Courbe voltampérométrique après addition de pyridine 5×10^{-3}M.

CHAPITRE II

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA BENZOPHENONE DIPHENYL HYDRAZONE

LA BENZOPHENONE DIPHENYL HYDRAZONE (BDPH)

Introduction

Pour continuer le travail précédent, nous sommes passés à l'étude de la benzophénone diphénylhydrazone ; en effet, cette hydrazone étant plus substituée par des noyaux aromatiques que la précédente, nous pouvions espérer obtenir des intermédiaires de réaction plus stables.

I - VOLTAMPEROMETRIE ET VOLTAMETRIE CYCLIQUE EN MILIEU NEUTRE NON TAMPONNE

En solution 10^{-3}M dans l'acétonitrile en milieu neutre non tamponné, la benzophénone diphényl hydrazone (BDPH) présente sur électrode de platine tournante deux vagues, une à 0,58 V (fig. 3 courbe 1) et une autre dont l'intensité de courant limite correspond à 30% de l'intensité de la première vague et dont le potentiel de demi vague est à $E_{1/2}$ = 1,15 V (figure 3 courbe 1).

Le courant limite correspondant à la première vague est proportionnel à la concentration en BDPH et à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode indicatrice ce qui montre, conformément à l'équation de LEVICH qu'il est uniquement contrôlé par la diffusion.

La transformée logarithmique de la première vague se décompose en deux droites, l'une de pente 0,05 V/log V et l'autre de pente 0,08 V/log V ce qui laisse supposer que comme l'ont montré GAUQUIE et

BONNATERRE (39) nous avons affaire à une oxydation suivant le mécanisme :

$$BDPH \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} BDPH^{\bullet +}$$

$$BDPH^{\bullet +} \longrightarrow \text{dimère}$$

En voltamétrie cyclique, sur électrode de platine stationnaire, nous avons pu mettre en évidence la formation du dimère.

En effet, à faible vitesse de balayage (6 V/mn) nous observons les résultats suivants :

Au premier balayage (fig. 4 →) il apparaît un pic anodique (a) et deux pics cathodiques (b) et (c). Au deuxième balayage (fig. 4 →→) un second pic anodique (d) est enregistré à un potentiel inférieur à celui du premier pic (a). La différence de potentiel entre les pics anodique (a) et cathodique (b) est de 150 mV, le pic (b) n'est donc pas dû au radical cation issu de l'oxydation de BDPH car dans ce cas, elle devrait être de 60 mV.

La présence des 2 pics cathodiques b et c et l'apparition au deuxième balayage du pic (d) séparé de (c) par environ 60 mV laissent supposer qu'une nouvelle espèce électroactive s'est formée à partir du radical cation issu de l'oxydation de la BDPH. Cette espèce est plus facilement oxydable que la BDPH, elle s'oxyde en deux étapes comme le laisse supposer les deux pics en réduction ;

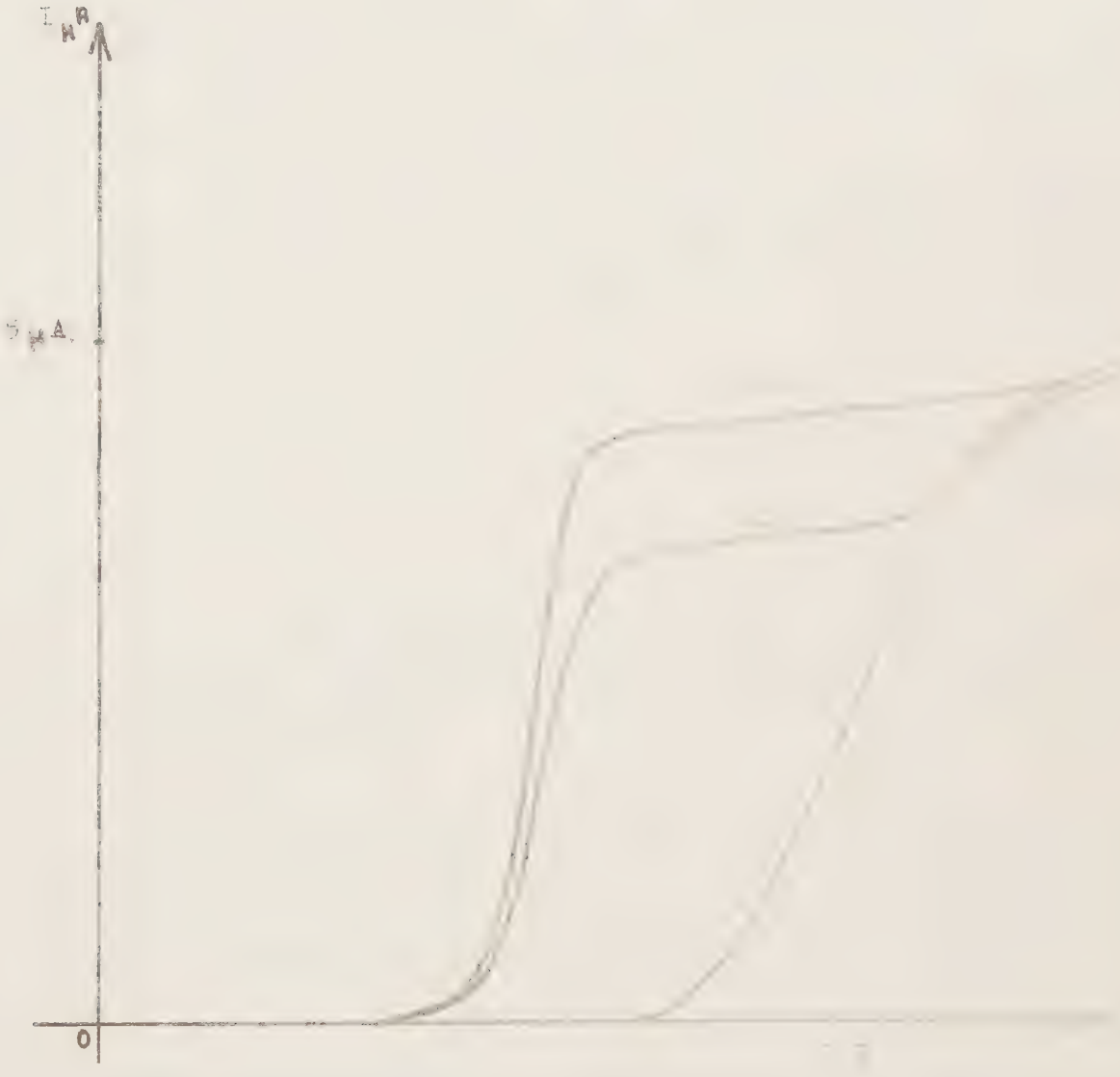


Figure 3 - Courbes voltampérométriques de BDPH dans CH_3CN + micro électrode de platine poli

Courbe 1 - BDPH 10^{-3}M en milieu neutre non tamponné

Courbe 2 - BDPH 10^{-3}M + H^+ : 2 x 10^{-3} M

Courbe 3 - BDPH 10^{-3}M + pyridine 10^{-3}M

II . ETUDE EN MILIEU ACIDE

En milieu acide perchlorique, la BDPH se protonne et perd son électroactivité lorsque l'on ajoute un excès d'H^+ (2 H^+ par mole de BDPH). Nous avons donc affaire à l'équilibre :

Il apparaît alors en oxydation à partir de 0,8 V une seule vague mal définie (figure 3 courbe 2) qui correspond à l'oxydation de la forme protonnée de BDPH.

Au cours de l'oxydation de BDPH, nous avons formation d'ions H^+ et protonation d'une partie de BDPH ce qui explique la vague apparaissant à 1,15 V. En effet, si nous ajoutons de la pyridine à une solution de BDPH de façon à éviter sa protonation, nous voyons augmenter l'intensité du courant limite de BDPH à une valeur correspondant à celle de la vague située à 1,15 V (figure 3 courbe 3)

III - OXYDATION A POTENTIEL CONTROLE

a - Evolution de la courbe voltampérométrique au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé.

L'électrolyse est effectuée à un potentiel de 1,3 V (fig. 5 courbe 1) de façon à oxyder aussi la forme protonée de BDPH.

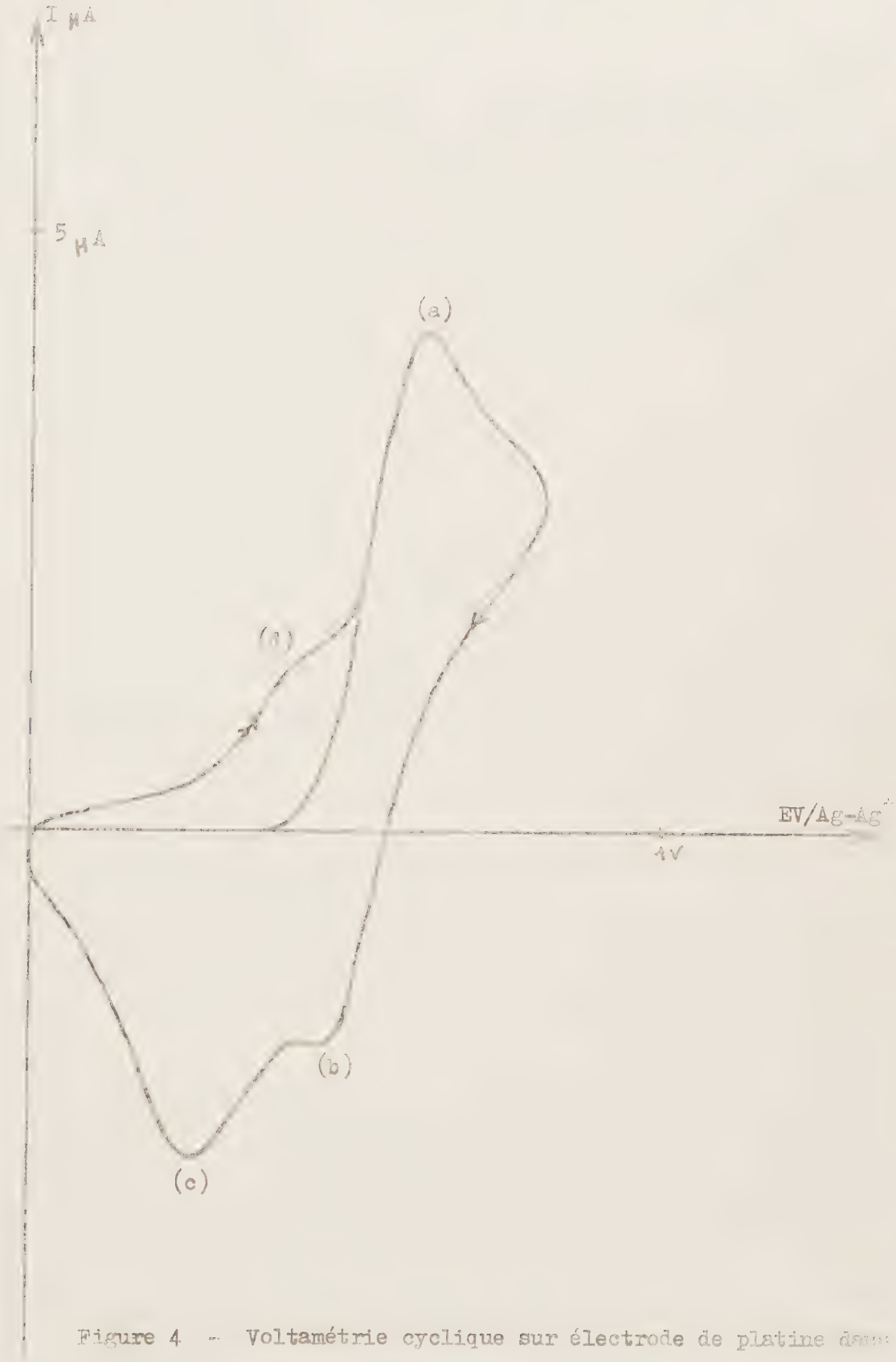


Figure 4 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine dans CH_3CN à 6 V/mn

BDPH = 10^{-3}

Courbe → premier balayage

Courbe →→ deuxième balayage

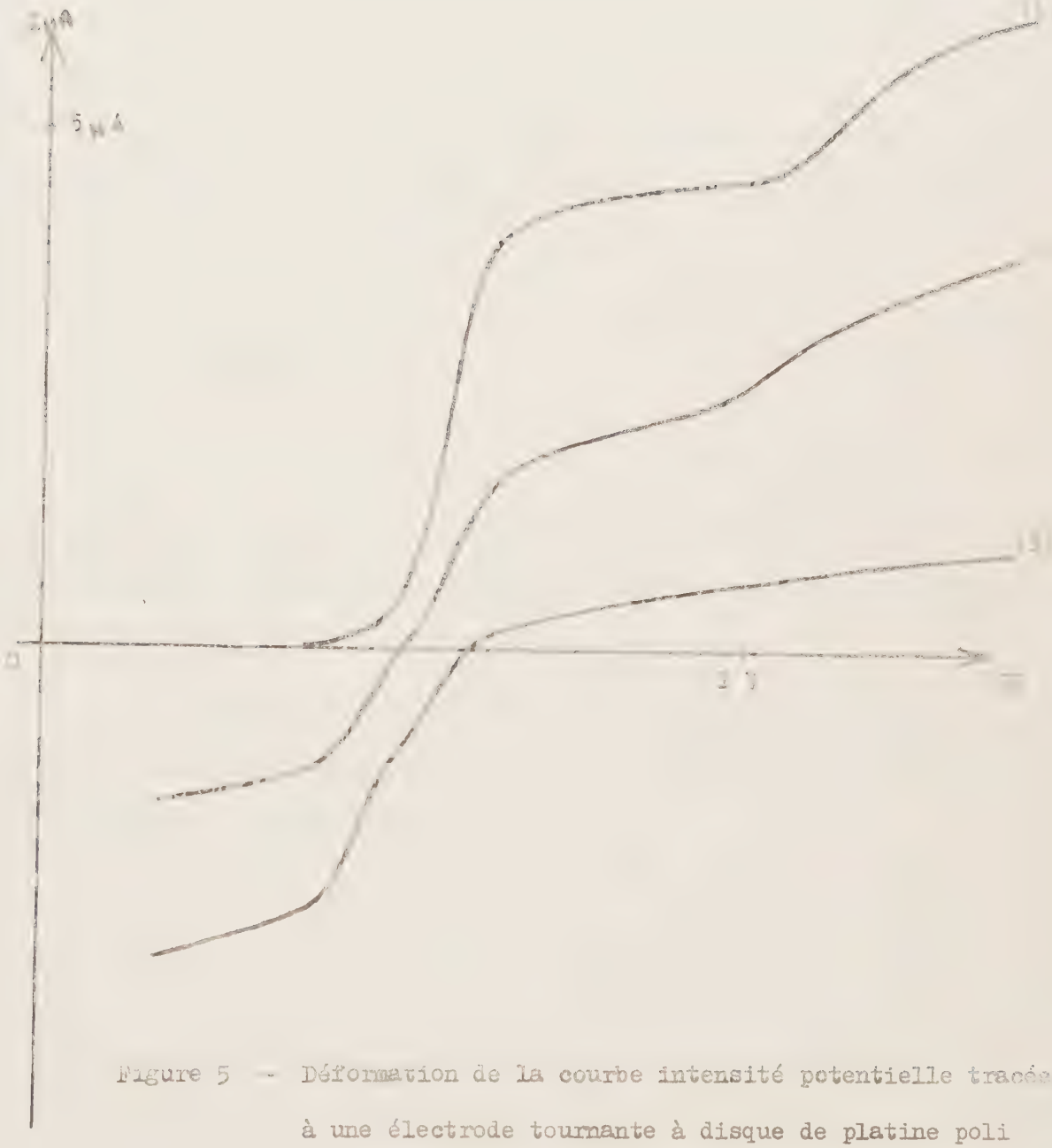


Figure 5 - Déformation de la courbe intensité potentielle tracée à une électrode tournante à disque de platine poli au cours d'une oxydation à 1,3 V d'une solution de BDPH 10^{-3}M dans l'acétonitrile.

Courbe 1 - solution de BDPH 10^{-3} M

Courbe 2 - après oxydation à 1,3 V 1F/Mole

Courbe 3 - après oxydation à 1,3 V 2F/Mole

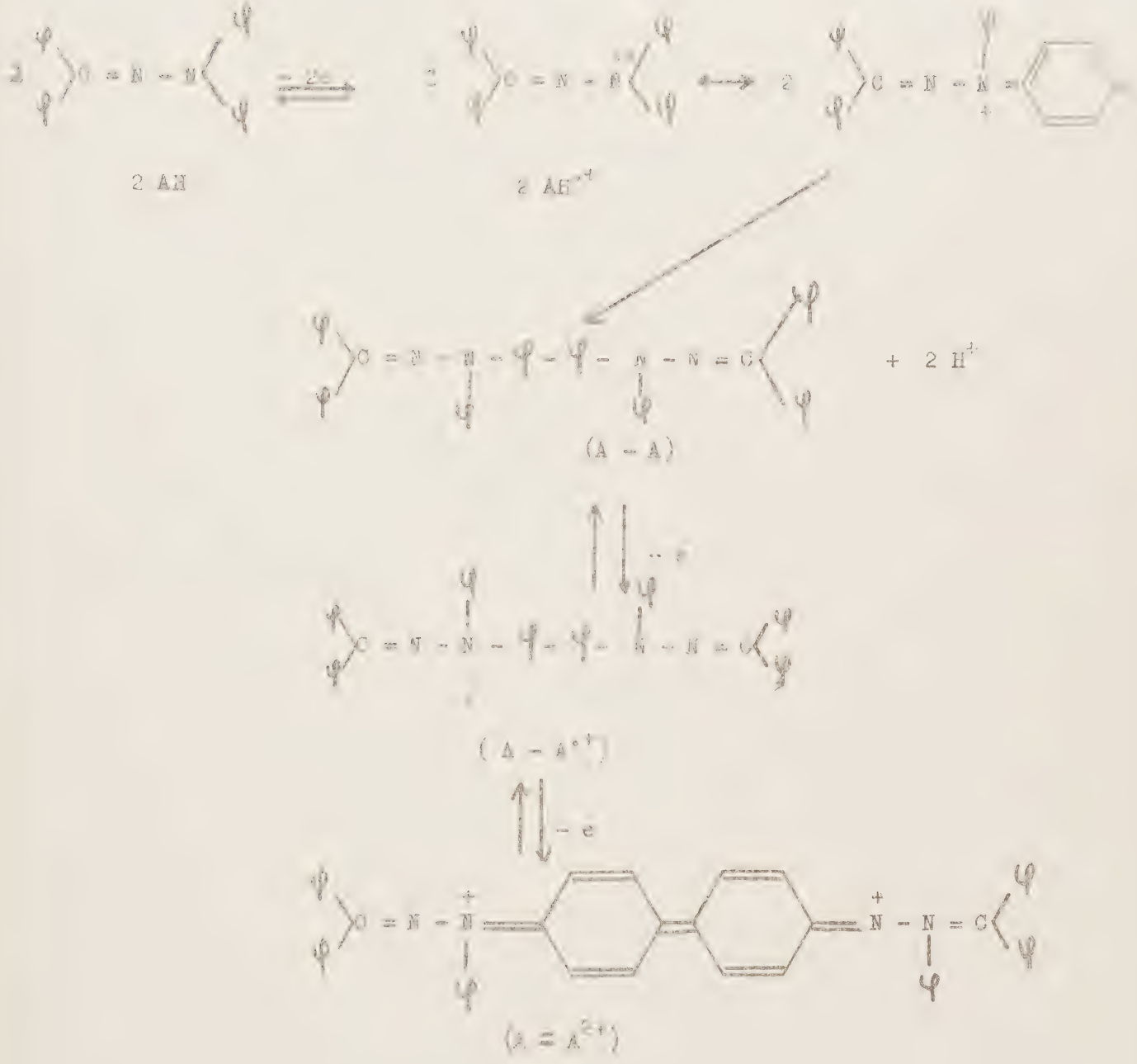
Pour une quantité d'électricité correspondant à 1 F/Mole, la vague de la BDPH diminue de moitié et nous avons apparition d'une vague en réduction à 0,50 V (figure 5 courbe 2).

Pour une quantité d'électricité correspondant à 2 F/mole, la vague de la BDPH a totalement disparu et seules subsistent en réduction deux vagues à 0,5 et 0,6 V (figure 5 courbe 3)

b - Interprétation

La consommation de 2 F/Mole de BDPH lors de son oxydation s'interprète par un mécanisme E.Dim.E qui fait intervenir une espèce plus facilement oxydable que la BDPH et que nous avons mise en évidence par voltamétrie cyclique (fig. 4 pic (d)).

Le mécanisme d'oxydation proposé est analogue à celui des amines tertiaires et secondaires (40 à 42) en milieu aqueux, acetonitrile et nitrométhane, c'est-à-dire :



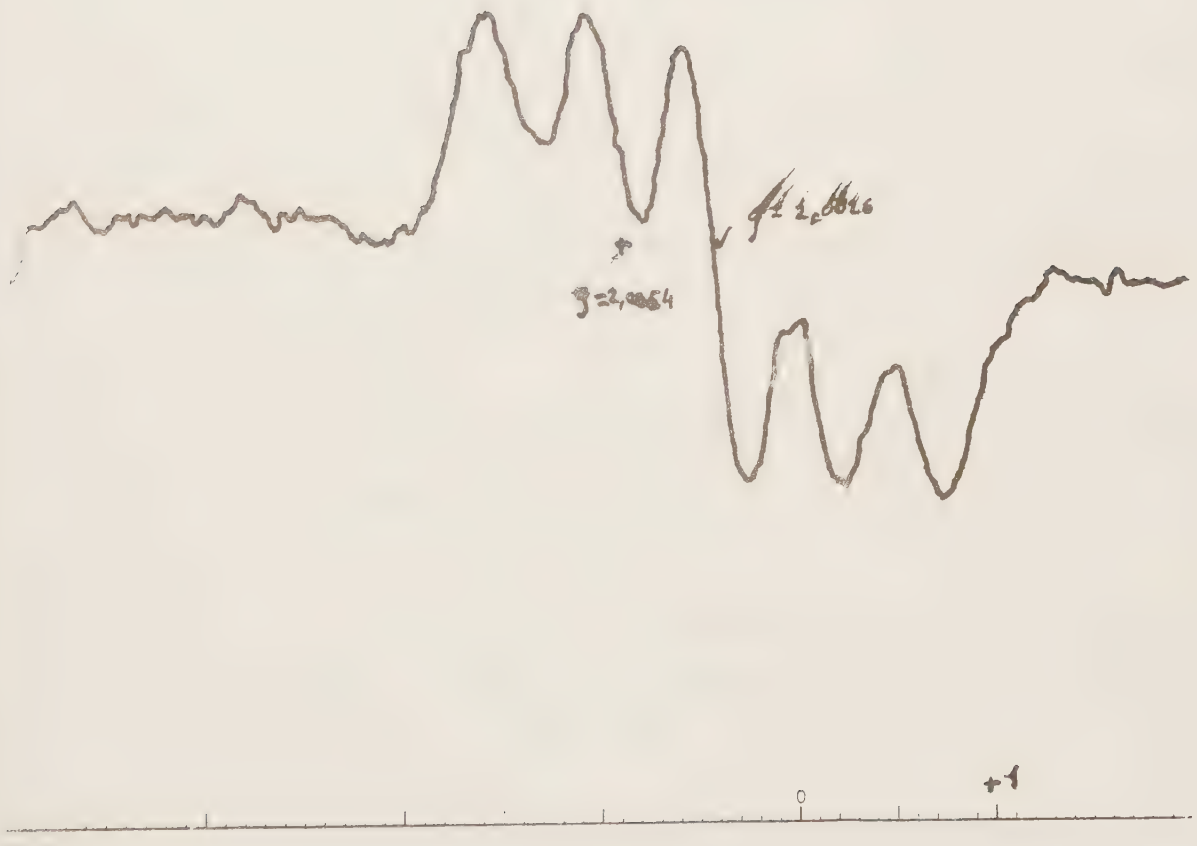


Figure 6 - Spectre RPE d'une solution de $A_2^{\bullet+}$ obtenue au cours d'une oxydation de BDPH dans CH_3CN

a_n = 5,1 G

g = 2,0026

c - Résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)

La confirmation de ce schéma réactionnel nous est fourni par la R.P.E. En effet, en effectuant une oxydation à potentiel contrôlé sur le palier de la vague d'oxydation de BDPH, dans la cavité d'un spectrometre de RPE, on obtient un spectre à cinq raies correspondant à deux azotes sensiblement équivalents (figure 6)

$$a_N = 5,1 \text{ G}$$
$$g = 2,0026$$

Ce spectre est certainement dû au radical cation $A - A^{\cdot +}$ issu de l'oxydation du dimère A - A

d - Etude spectrophotométrique du cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé.

Nous avons suivi la déformation du spectre d'absorption de la BDPH dans le domaine des radiations visibles au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé (fig. 7).

La BDPH présente une faible bande d'absorption à 550 nm. Au cours de l'oxydation, la solution primitivement jaune prend d'abord une teinte orangée alors qu'apparaît une bande à 500 nm puis à partir de 1 F/Mole une seconde bande à 675 nm alors que la solution devient vert foncé.

En fin d'oxydation, il subsiste seulement la bande à 675 nm qui a été attribuée à $A = A^{2+}$.

La bande apparue à 500 nm au cours de l'oxydation a été attribuée au radical cation A - $A^{\cdot +}$

e - Comportement électrochimique des produits d'oxydation

La forme diquinonique A-A^{2+} est très stable dans l'acétonitrile En effet, plusieurs jours après une oxydation de BDPH, la courbe [illegible] obtenue n'a pas varié. Il n'a cependant pas été possible de l'isoler.

La courbe voltampérométrique de A=A^{2+} présente deux vagues de réduction dues aux réactions électrochimiques suivantes :

$$A{=}A^{2+} + e \rightleftharpoons A\text{-}A^{\cdot +} \qquad E\ 1/2 = 0{,}6\ V$$

$$A\text{-}A^{\cdot +} + e \rightleftharpoons A\text{-}A \qquad E\ 1/2 = 0{,}5\ V$$

Ces deux vagues sont de diffusion pure et caractéristiques de systèmes monoélectroniques rapides. En effet, une étude en voltamétrie cyclique nous montre que pour chaque étape, la différence de potentiel entre les pics cathodiques et anodiques respectifs est de 60 mV (fig. 8). La réduction de A=A^{2+} effectuée à 0V/Ag-Ag^{+} fait apparaître deux vague en oxydation à 0,5 et 0,6V pour une quantité d'électricité correspondant à 2F/Mole. Si nous suivons cette réduction, nous voyons réapparaître la bande à 500 nm caractéristique de A-$A^{\cdot +}$ puis, disparaître pour laisser subsister en fin d'oxydation une seule bande à 350 nm qui a été attribuée à A-A.

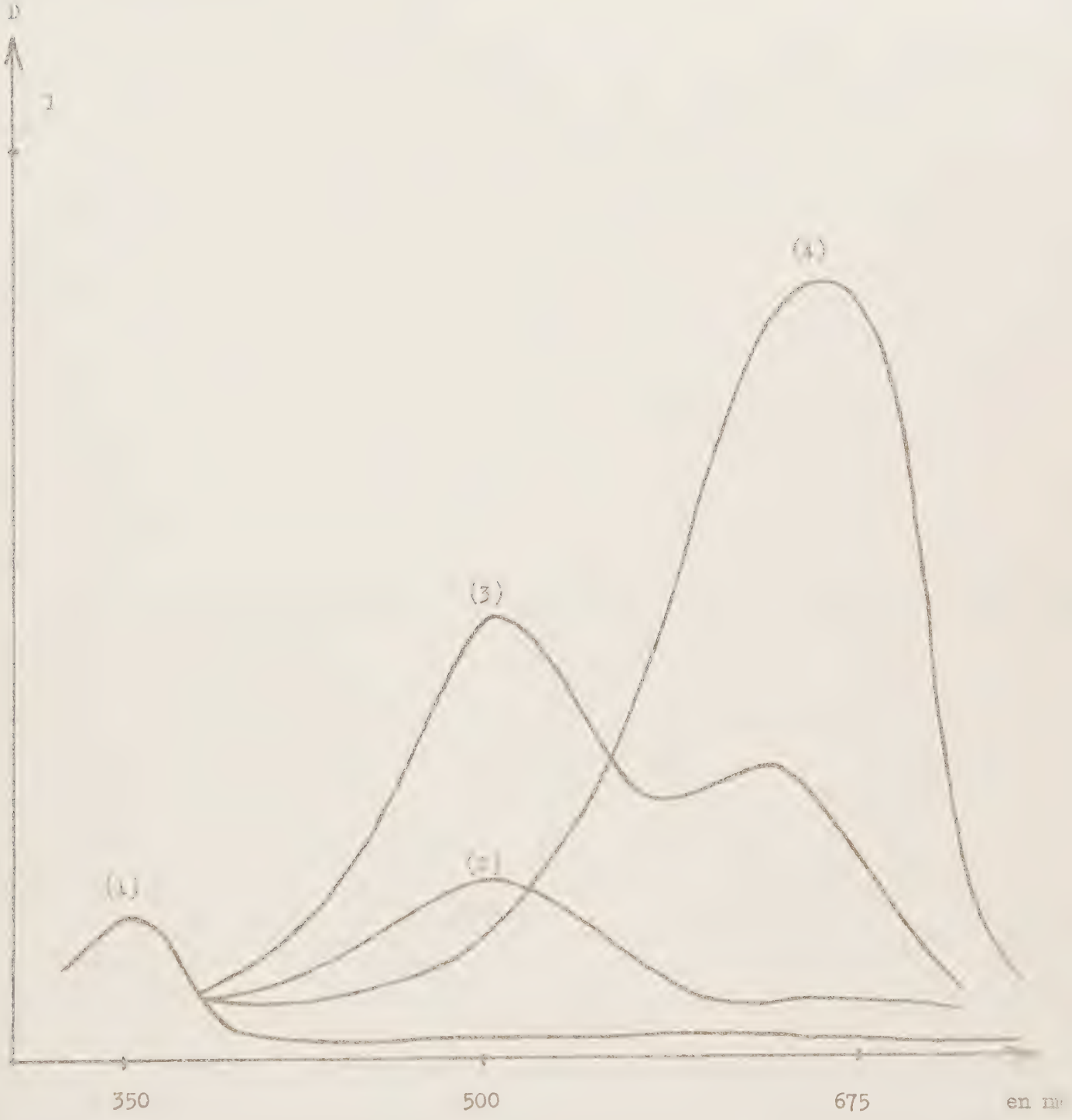


Figure 7 - Spectre visible enregistré au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé d'une solution de BDPH

Courbe 1 - avant l'oxydation

Courbe 2 - pendant l'oxydation (0,5 F/Mole)

Courbe 3 - pendant l'oxydation (1 F/Mole)

Courbe 4 - en fin d'oxydation (2 F/Mole)

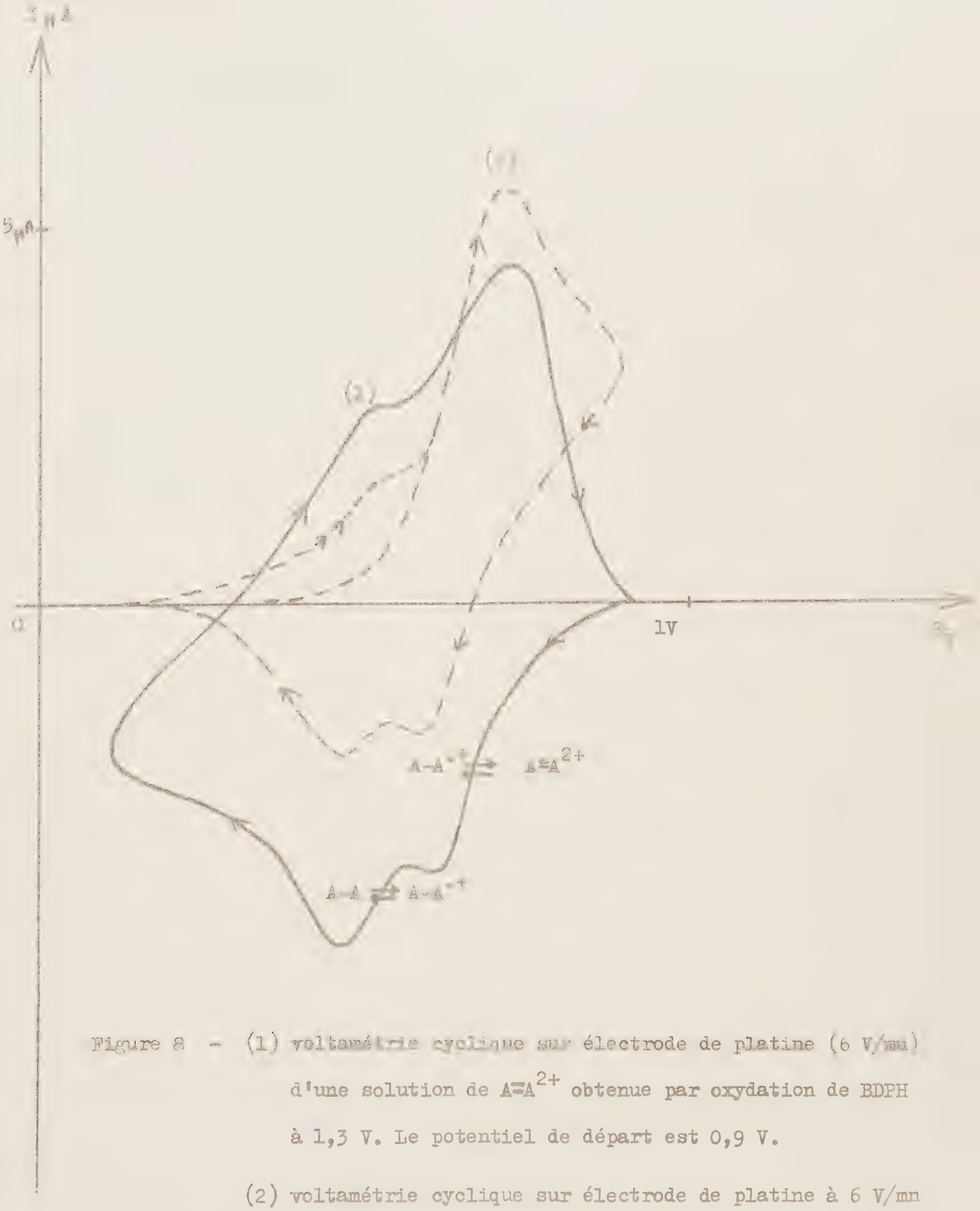


Figure 8 - (1) voltamétrie cyclique sur électrode de platine (6 V/mn) d'une solution de $A{=}A^{2+}$ obtenue par oxydation de BDPH à 1,3 V. Le potentiel de départ est 0,9 V.

(2) voltamétrie cyclique sur électrode de platine à 6 V/mn d'une solution de BDPH.

- - → - premier balayage

— →> - deuxième balayage

IV - OXYDATION PREPARATIVE

$A{=}A^{2+}$ est instable en dehors de son milieu de préparation, nous avons donc oxydé BDPH à 1,3 V et ensuite réduit à 0V $A{=}A^{2+}$ obtenu

Le produit isolé est :

$(C_{50}H_{38}N_4)$

dont la nature a été déterminée par micro analyse, spectrométrie IR [illegible] par spectrométrie de masse - (R = 60%).

CHAPITRE III

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA BENZALDEHYDE DIPHENYL HYDRAZONE

LA BENZALDEHYDE DIPHENYL HYDRAZONE - (BDH)

Introduction

Les résultats obtenus dans le cas de la benzophénone diphényl hydrazone et que nous avons exposés au cours du chapitre précédent nous ont incité à étudier l'oxydation électrochimique d'une autre diphényl hydrazone obtenue non plus à partir d'une cétone mais à partir d'un aldéhyde.

Nous sommes donc passés à l'étude de la benzaldehyde diphényl hydrazone :

(BDH)

Nous allons montrer dans ce chapitre que si les résultats de l'oxydation électrochimique de BDPH et BDH sont comparables entre eux en milieu neutre non tamponné, il n'en est plus de même lorsque l'on passe en milieu basique nucléophile - (43).

I - ETUDE EFFECTUEE EN MILIEU NEUTRE NON TAMPONNE

1 - Voltampérométrie et voltamétrie cyclique

Les études voltampérométriques effectuées en milieu neutre non tamponné ou en milieu acide sont identiques ; un paragraphe sera consacré à l'étude en milieu basique.

En solution 10^{-3}M dans l'acétonitrile, BDH présente une courbe voltampérométrique qui présente un potentiel de demi-vague E 1/2= 0,67V (fig. 12 courbe 1). Le courant limite correspondant à cette vague est uniquement contrôlé par la diffusion de l'espèce oxydable et correspond à l'échange de 2 électrons.

La courbe $E = f\left(\log \frac{i}{i_l - i}\right)$ se décompose en deux droites, la première de pente 0,057 V/log V et la seconde de pente 0,082 V/log V ce qui laisse supposer que comme pour BDPH, la BDH s'oxyde suivant :

$$BDH \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} BDH^{\bullet +} \longrightarrow \text{dimère.}$$

En voltamétrie cyclique, sur électrode de platine stationnaire, nous avons pu mettre en évidence la formation du dimère. En effet, au premier balayage effectué à 6 V/mn (fig. 9 courbe 1) il apparaît un pic anodique (a) et deux pics cathodiques (c) et (b) ; au deuxième balayage (figure 9 courbe 2) on enregistre un nouveau pic anodique (d) à un potentiel inférieur à celui du premier. La différence de potentiel de 0,18 V entre le pic (a) et le pic (b) laisse supposer que comme pour BDPH, le pic (b) n'est pas dû au radical cation $BDH^{\bullet +}$

Les pics cathodiques (b) et (c) et le nouveau pic anodique (d) semblent traduire la présence d'une nouvelle espèce, formée à partir du radical cation issu de la réaction électrochimique initiale. Notons que cette espèce s'oxyde plus facilement que la BDH, ce qui nous permettra d'interpréter les résultats obtenus par coulométrie.

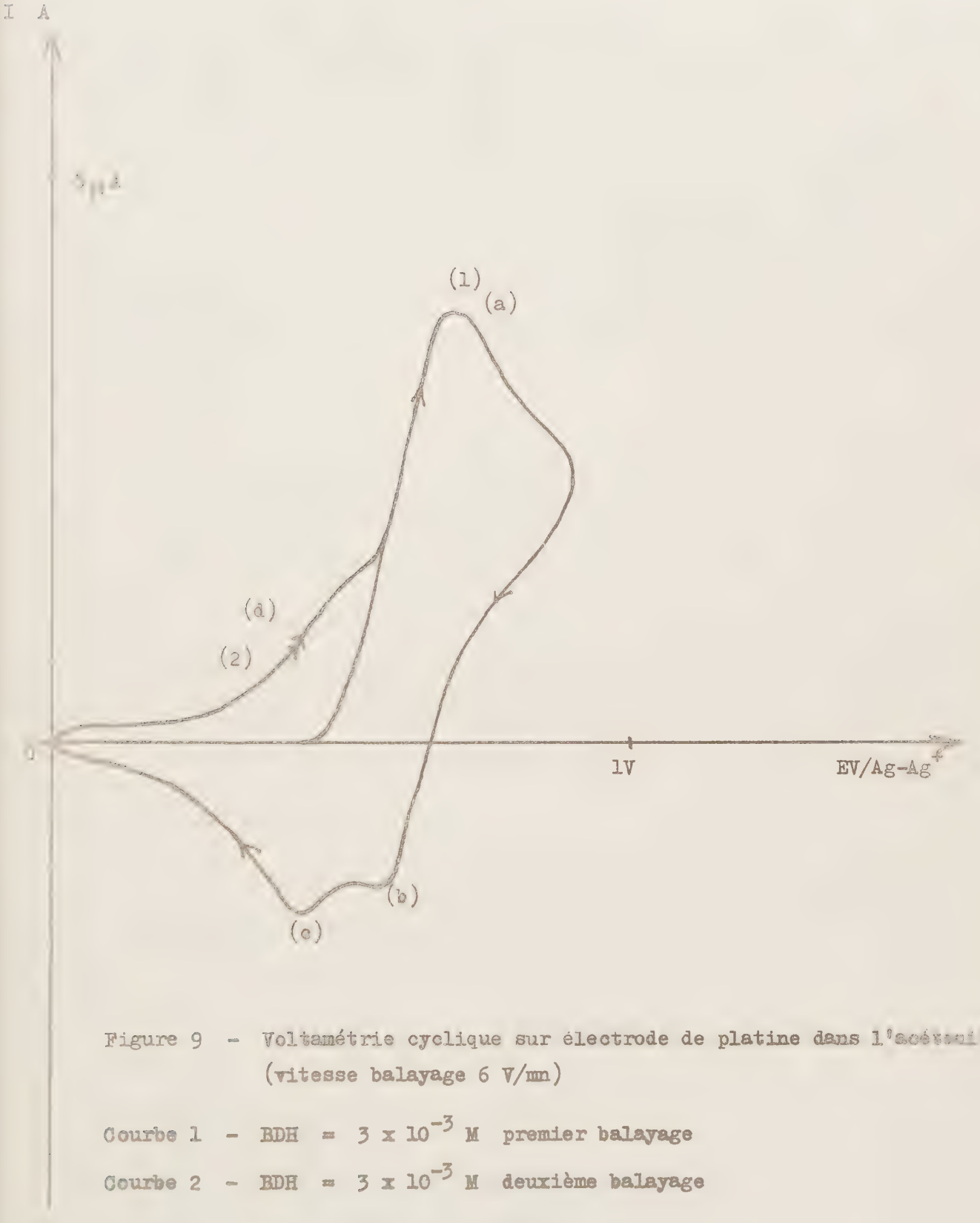


Figure 9 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine dans l'acétonitrile (vitesse balayage 6 V/mn)

Courbe 1 - BDH = 3×10^{-3} M premier balayage

Courbe 2 - BDH = 3×10^{-3} M deuxième balayage

2 - Etude chronopotentiométrique

Pour compléter les résultats analytiques et déterminer le nombre d'électrons mis en jeu au cours de l'oxydation électrochimique de la benzaldéhyde diphényl hydrazone, nous avons eu recours à la chronopotentiométrie (38) qui nous a permis après avoir déterminé le coefficient de diffusion de BDH de calculer le nombre d'électrons mis en jeu par le transfert de charge.

La benzaldéhyde diphénylhydrazone présente dans l'acétonitrile sur électrode de platine stationnaire un potentiel de transition bien défini à 0,6 V par rapport à Ag/Ag^{+} $10^{-2}M$ (fig.10).

a - Les mesures sont faites à la température de 25°C. La surface de l'électrode de travail est déterminée par oxydation chronopotentiométrique d'une solution de ferrocène dans l'acétonitrile. Le coefficient de diffusion du ferrocène dans l'acétonitrile est bien connu et vaut à 25°C = $D = 2,4 \times 10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$ (44).

Cette valeur du coefficient de diffusion nous permet de calculer la constante chronopotentiométrique théorique

$$\frac{i\ t^{1/2}}{[X]_o} = \frac{n\ F}{2}\sqrt{\pi D}$$

soit ici = $418\ A.S^{1/2}\ mole^{-1}\ cm^3$

avec i = densité de courant imposé (A/cm^2)

$[X]_o$ = concentration de l'espèce électroactive

n = nombre d'électrons mis en jeu par le transfert de charge

t = temps de transition (s)

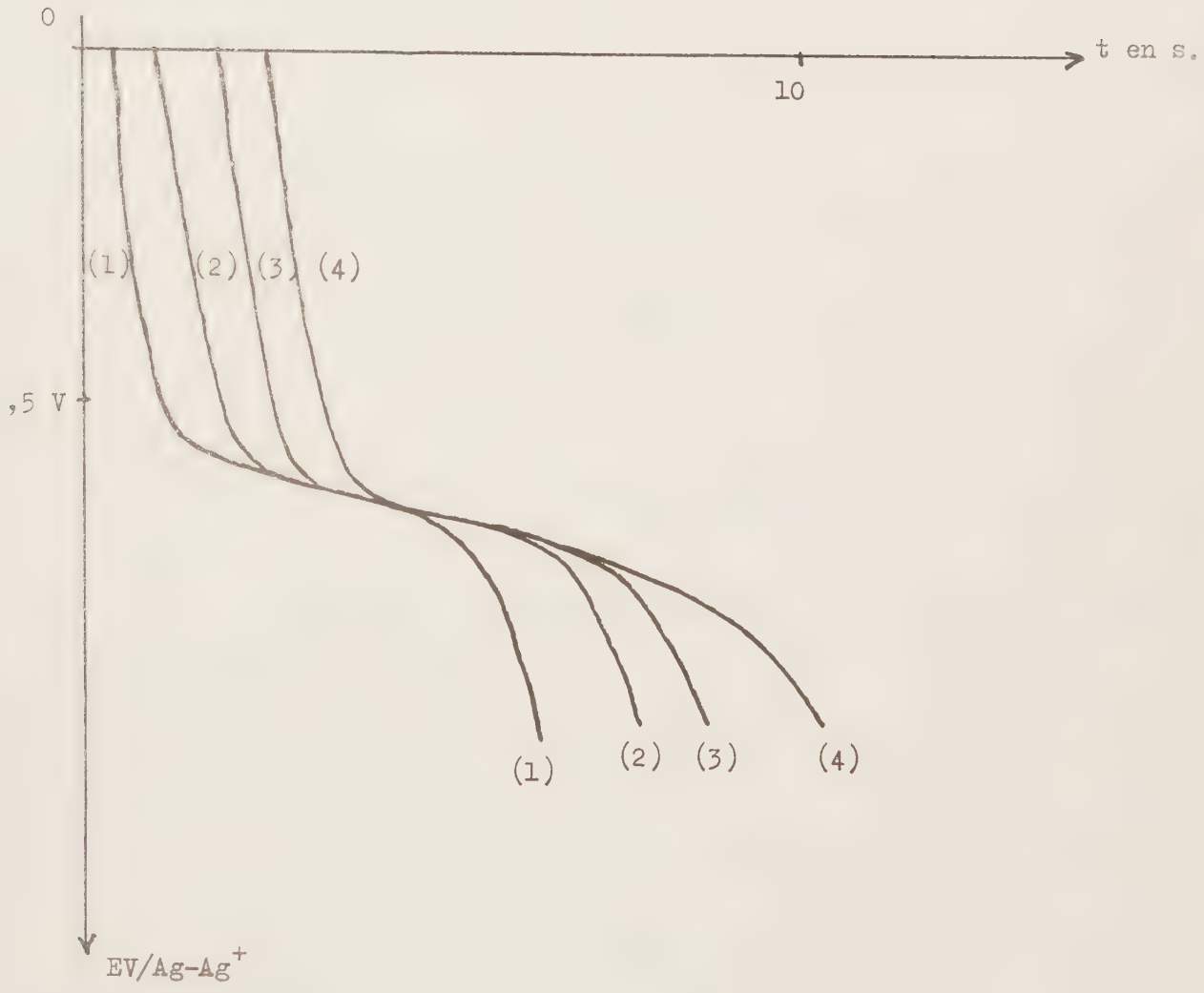


Figure 10 - Variation du temps de transition en fonction du courant

BDH = 5,32 x 10^{-3}M

Courbe 1 - I = 21 µA

Courbe 2 - I = 23 µA

Courbe 3 - I = 26 µA

Courbe 4 - I = 30 µA

S' étant assuré que le régime de diffusion est intentiostatique, une série de mesure de t en fonction du courant imposé nous donne une constante chronopotentiométrique expérimentale moyenne de :

$$\frac{I\ \tau^{1/2}}{[X]_o} = 6,66\ A\ S^{1/2}\ cm^3\ M^{-1}$$

avec I courant imposé, on en déduit la surface de l'électrode :

$$S_E = \frac{I}{i} = \frac{6,66}{418} = 1,6\ 10^{-2}\ cm^2$$

b - Mesure du coefficient de diffusion

La mesure du coefficient de diffusion est faite directement par comparaison d'un courant limite de diffusion et d'un temps de transition. Les deux mesures étant faites successivement sur la même électrode de platine et dans la même solution. En effet, la comparaison des lois de SAND (45) relative à la chronopotentiométrie et de LEVICH relative au tracé des courbes I = f (E) sur électrode tournante nous conduit, après s'être assuré du régime de diffusion, à écrire une réaction indépendante de la surface de l'électrode et du nombre d'électrons :

$$D^{1/6} = 1,43\ \frac{I_\infty\ \omega^{-1/2}\ \nu^{1/6}}{\sqrt{I}\ \tau^{1/2}}$$

avec ν = viscosité cinématique de l'électrolyte

I_∞ = courant limite de diffusion

ω = vitesse de rotation de l'électrode

A la température ordinaire, ν calculé vaut $4,34 \times 10^{-3}\ cm^2\ S^{-1}$

Les grandeurs caractéristiques expérimentales moyennes sont :

1 - pour le phénomène sur électrode tournante :

$$\frac{I_\infty \ \omega^{-1/2}}{[X]_o} = 2{,}65\ A\ rd^{-\frac{1}{2}} S^{1/2}\ moles^{-1}\ cm^3$$

2 - pour le phénomène transitoir sur électrode stationnaire :

$$\frac{\tau I \ \tau^{1/2}}{[X]_o} = 9{,}9\ A\ S^{1/2}\ mole^{-1}\ cm^3$$

D'où les coefficients de diffusion dans les conditions expérimentales :

$$D_{BDH} = 13{,}5 \times 10^{-6}\ cm^2\ S^{-1}$$

c - Calcul de n :

Le nombre d'électrons relaté par la transition est obtenu en comparant la constante chronopotentiométrique théorique à la constante expérimentale.

Connaissant D, nous déduisons les constantes théoriques

$$\text{Pour BDH} = \frac{\tau i \ \tau^{1/2}}{[X]_o} = 314$$

Connaissant la surface d'électrode, nous déduisons les constantes expérimentales :

$$\frac{\overline{i}\ T^{1/2}}{[X]_o} = \frac{\overline{I}\ T^{1/2}}{[X]_o} \times \frac{1}{S}$$

soit

$$\frac{\overline{i}\ T^{1/2}}{[X]_o} = \frac{9,9}{1,6 \times 10^{-2}} = 620$$

d'où les calculs de n :

$$n_{BDH} = \frac{620}{314} \simeq 2$$

Le mécanisme global de l'oxydation est donc biélectronique. Ce résultat est en accord avec les résultats précédents. Il donne la somme $n_1 + n_2$ d'un mécanisme ECE comme l'ont montré A - C - TESTA et REIMMUTH (46) lorsque les deux étapes électroniques se situent à des potentiels voisins. L'étude de la transition inverse ne permet pas de conclure avec certitude sur la réversibilité du phénomène.

3 - Oxydation électrochimique de BDH

a - Evolution de la courbe voltampérométrique au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé

La micro électrode de platine est remplacée par une électrode de grande surface et l'électrolyse est effectuée à un potentiel de 0,8V/ $Ag - Ag^+$.

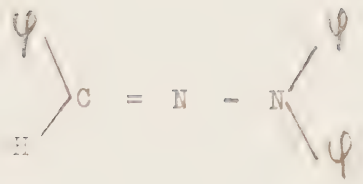
Pour une consommation de 2 F/Mole nous avons disparition totale de la vague d'oxydation de BDH (fig. 12 courbe 2) et apparition de deux vagues successives en réduction ($E^1_{1/2}$ = 0,42 V/$Ag - Ag^+$)

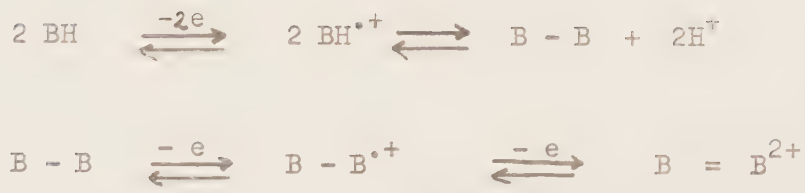
($E^2_{1/2}$ = 0,56 V/$Ag - Ag^+$)

b - Interprétation

La consommation de 2 F/Mole de BDH lors de son oxydation s'interprète par un macanisme E - dimérisation - E qui fait intervenir l'espèce intermédiaire plus facilement oxydable que la BDH qui a été précédemment mise en évidence par voltamétrie cyclique. Comme nous l'avons vu grâce à l'étude chronopotentiométrique la dimérisation est rapide ce qui explique que globalement la courbe voltampérométrique sur électrode tournante est caractéristique d'un système à 2 électrons puisque le dimère qui se forme dans la courbe de diffusion est aussitôt oxydé.

Nous proposons le mécanisme d'oxydation suivant, analogue à celui des amines tertiaires et secondaires en milieu aqueux, acétonitrile ou nitrométhane déjà rencontré dans le chapitre précédent, c'est-à-dire :

Si  = BH



c - Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La confirmation de ce schéma réactionnel nous est fournie par la RPE. En effet, en effectuant une oxydation à potentiel contrôlé sur le palier de la vague d'oxydation de BDH dans la cavité du spectromètre, on enregistre un spectre mal résolu à cinq raies que l'on peut toutefois attribuer à $BB^{\bullet+}$ (fig. 4).

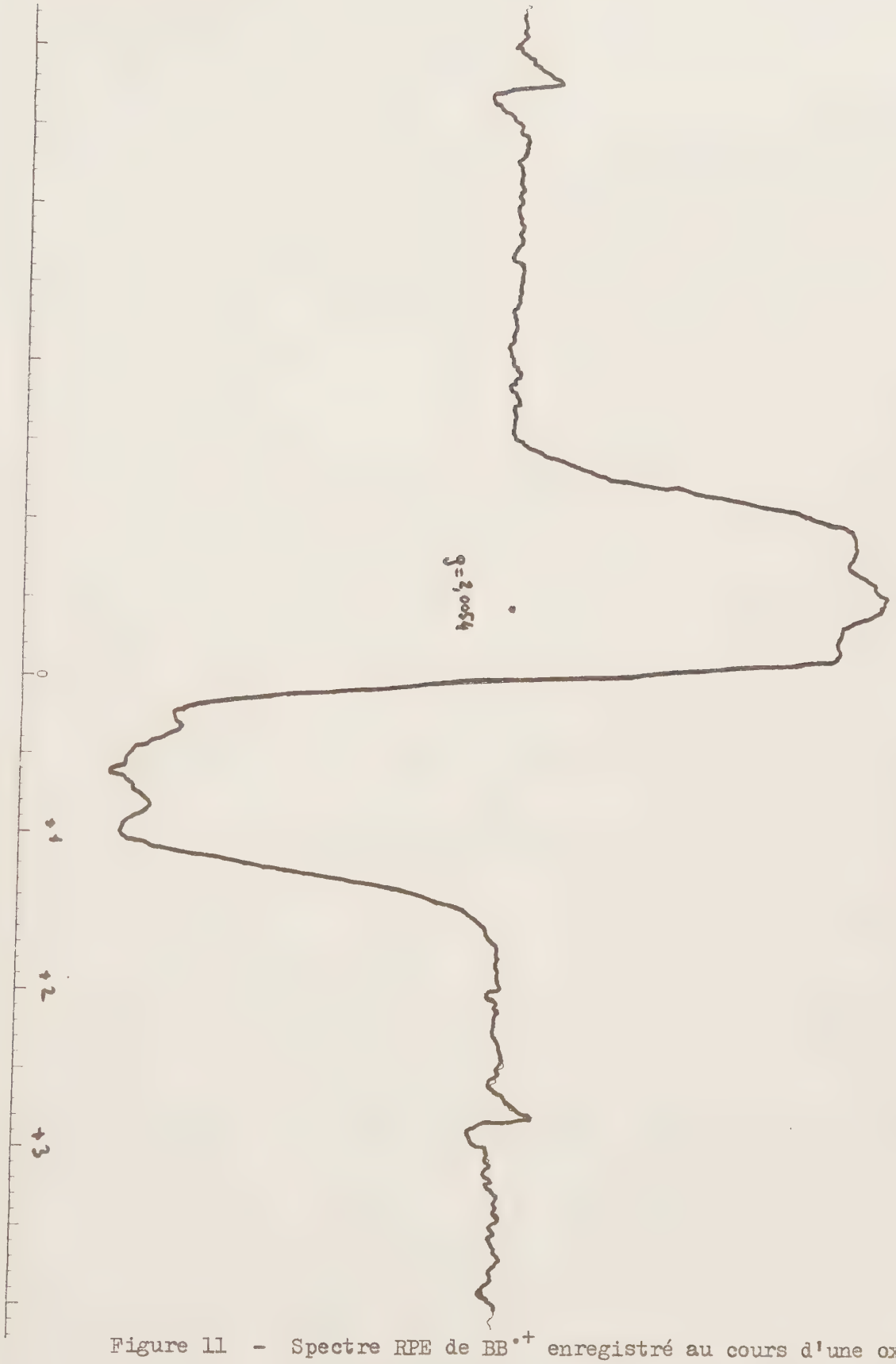


Figure 11 - Spectre RPE de $BB^{\bullet+}$ enregistré au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé de BDH dans CH_3CN

a_N = 4 G

g = 2,0026

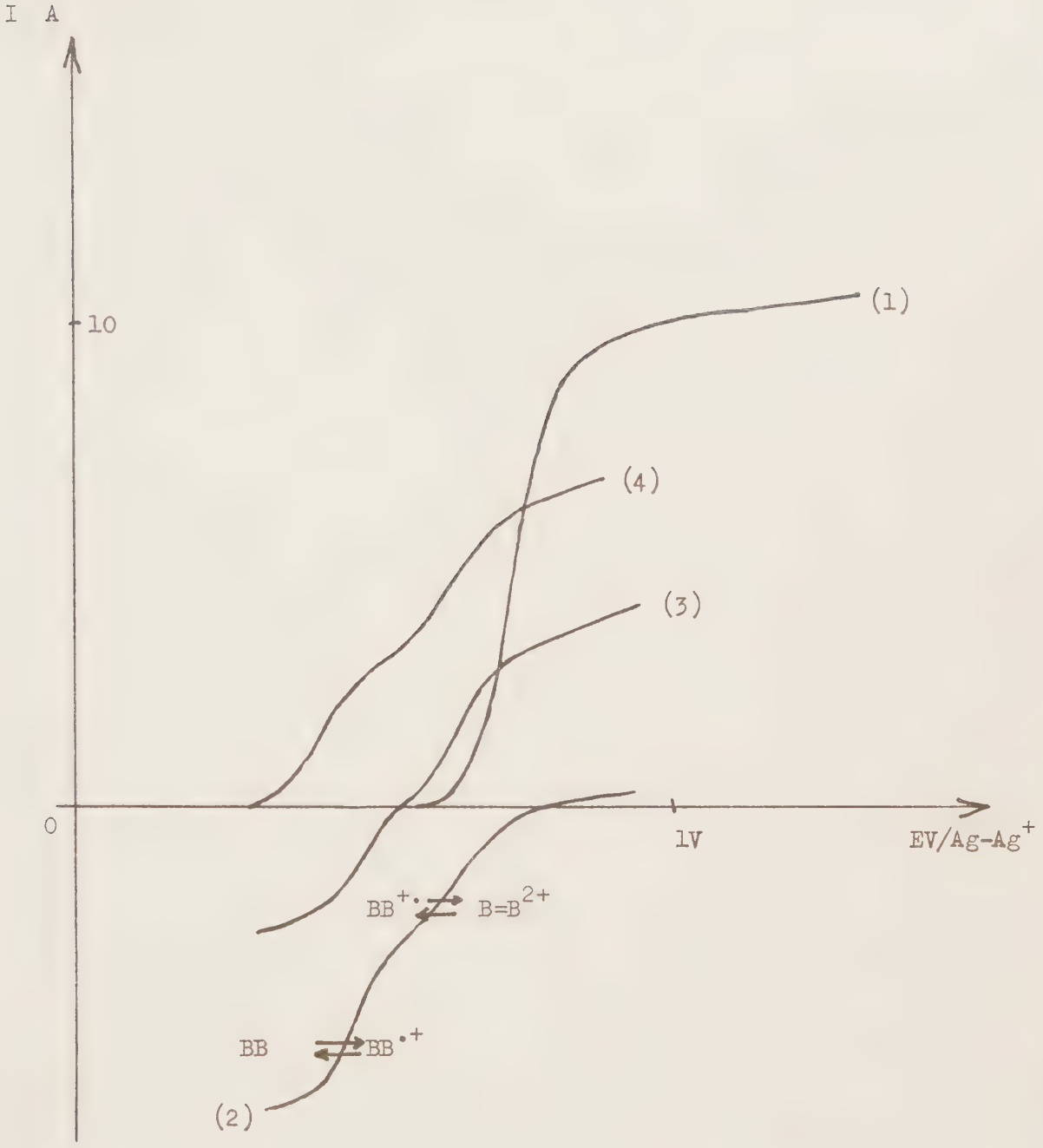


Figure 12 - Déformation de la courbe intensité potentiel tracée à une électrode tournante à disque de platine poli d'une solution 10^{-3} M de BDH dans l'acétonitrile.

Courbe 1 - Solution de BDH 2 x 10^{-3}M

Courbe 2 - Après oxydation à 0,8 V/Ag - Ag^+ 2 F/Mole

Courbe 3 - Au cours de la réduction à 0 V/Ag - Ag^+

Courbe 4 - Après réduction à 0 V/Ag - Ag^+

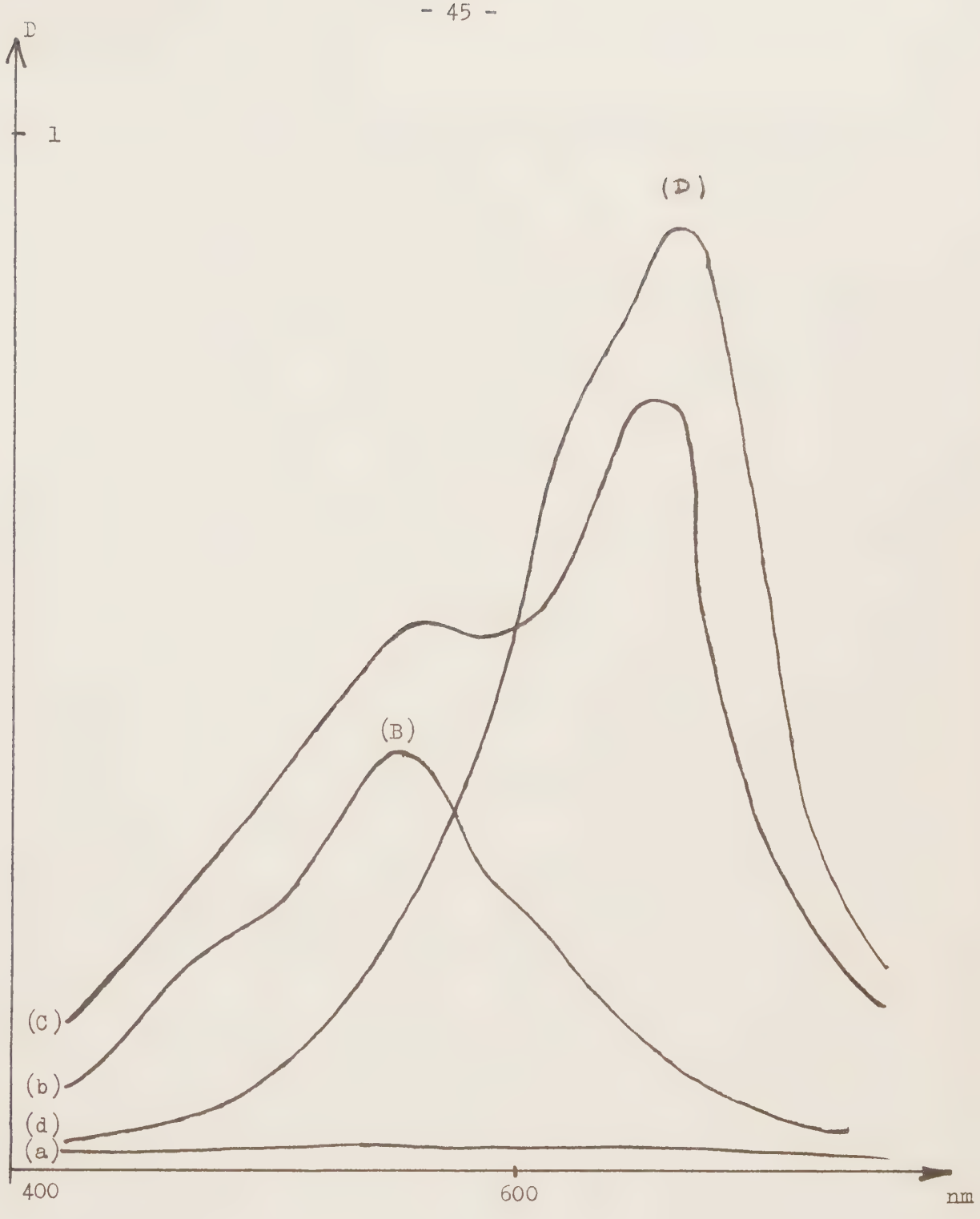


Figure 13 - Spectre visible enregistré au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé (0,8/Ag - Ag^+) d'une solution de BDH dans l'acétonitrile.

a - avant l'oxydation

b - c - pendant l'oxydation 1 F/Mole

d - en fin d'oxydation 2 F/Mole

d - Etude spectrophotométrique au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé

Utilisant pour une électrolyse à potentiel contrôlé une cuve à circulation placée sur le faisceau de mesure du spectrophotomètre, nous avons pu suivre la déformation des spectres d'absorption dans le domaine des radiations visibles (Figure 13).

Aucune bande d'absorption dans le domaine des radiations visibles n'existe dans la solution de BDH initiale. Au cours de l'électrolyse, la solution incolore prend d'abord une teinte orange alors qu'apparaissent successivement deux massifs, d'abord un seul dont le maximum se situe à 525 nm (B) puis un autre à 690 nm. Ensuite, la solution devient vert foncé alors que disparaît l'absorption à 525 nm ; seule subsiste une bande comprenant un pic à 690 nm (D) et un épaulement à 630 nm qui a été attribué à BB^{2+}. Le massif centré à 525 nm a été attribué à $BB^{\cdot +}$ car, si l'on réduit BB^{2+} suivant :

$$BB^{2+} \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} BB^{\cdot +} \overset{-e}{\rightleftharpoons} BB$$

On le voit réapparaître.

e - Comportement électrochimique de BB^{2+}

La forme diquinonique BB^{2+} est très stable dans l'acétonitrile. En effet, plusieurs jours après une oxydation de BDH, la courbe $i = f(E)$ obtenue n'a pas varié. Il n'a cependant pas été possible de l'isoler.

La courbe voltampérométrique de BB^{2+} présente deux vagues de réduction dues aux réactions électrochimiques suivantes :

$$BB^{2+} \underset{}{\overset{+\ e}{\rightleftharpoons}} BB^{\bullet+} \qquad E = 0{,}56\ V/Ag\text{-}Ag^{+}\ (10^{-2}M)$$

$$BB^{\bullet+} + e \rightleftharpoons BB \qquad E = 0{,}42\ V/Ag\text{-}Ag^{+}\ (10^{-2}M)$$

Ces deux vagues sont de diffusion pure, monoélectroniques et caractéristiques de systèmes rapides. Une étude en voltamétrie cyclique nous montre que pour chaque étape, la différence de potentiel entre les pics cathodiques et anodiques est de 60 mV (fig. 14)

La réduction de BB^{2+} à 0 V/Ag - Ag^{+} ($10^{-2}M$) fait apparaître les 2 vagues d'oxydation à 0,42 et 0,56 V/Ag - Ag^{+} pour une quantité d'électricité correspondant à 2 F/Mole.

Si nous suivons cette électrolyse par spectrophotométrie dans le visible, la bande contenant un pic à 690 nm et un épaulement à 630 nm disparaît après consommation de 1 F/Mole, alors qu'apparaît la bande comportant un pic à 525 nm que nous avons attribuée à $BB^{\bullet+}$. Il lui correspond la courbe voltampérométrique 3 de la fig. 12. Cette solution de $BB^{\bullet+}$ est très stable (pas d'évolution au bout d'une journée). En continuant l'électrolyse, cette bande disparaît pour 2 F/Mole pour laisser apparaître en fin de réduction un pic à 360 nm correspondant à B - B

4 - Oxydation préparative

Afin de vérifier nos interprétations, nous avons effectué des oxydations préparatives à potentiel contrôlé. Nous avons vu précédemment

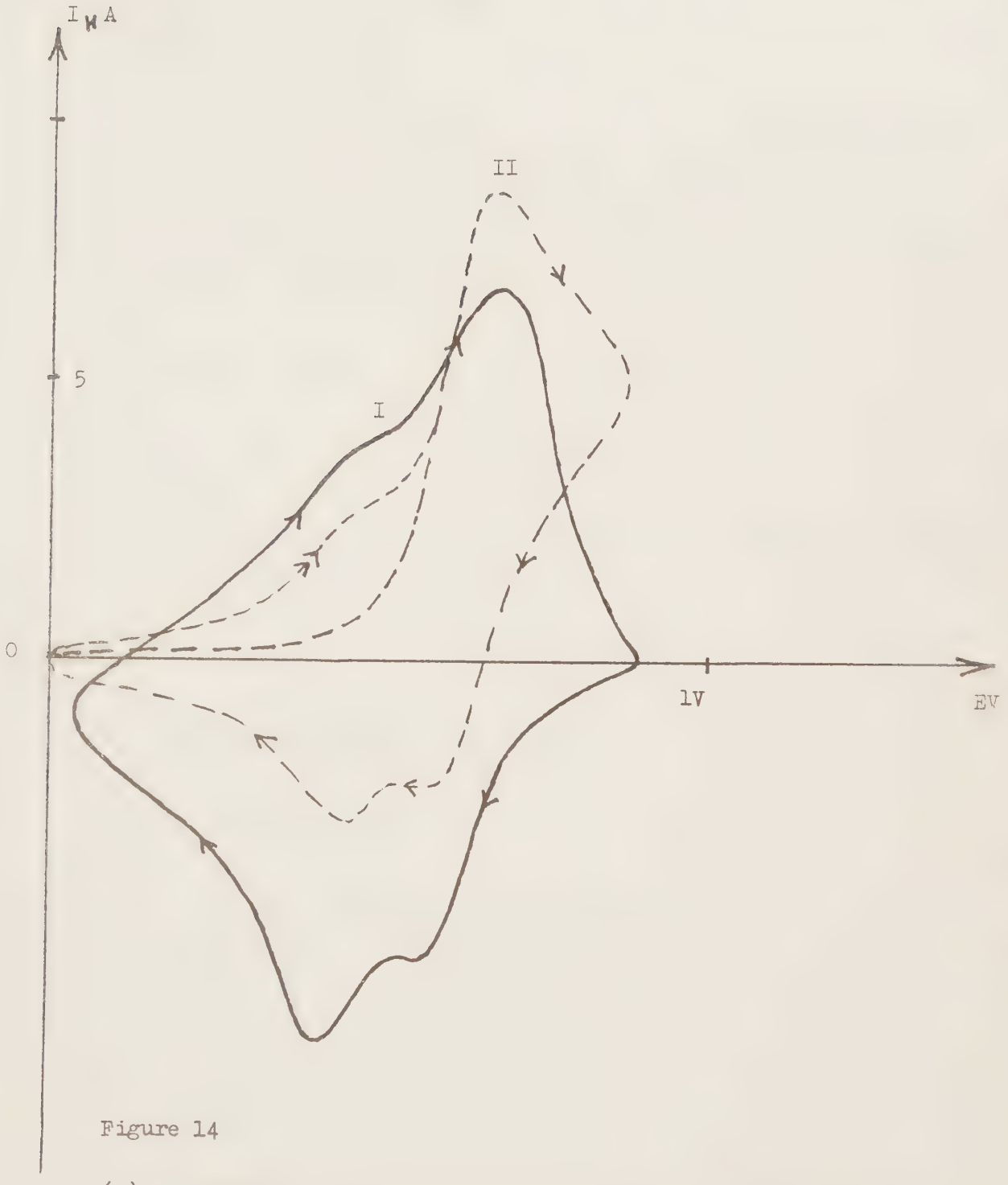


Figure 14

(I) Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans l'acétonitrile à 6 V/mn d'une solution de $B\text{-}B^{2+}$ obtenue par oxydation à 0,8 V d'une solution de BDH. Le potentiel de départ est à 0,8 V.

(II) Voltamétrie cyclique sur électrode de platine à 6 V/mn d'une solution de BDH.

— — → — premier balayage

— ⇉ — deuxième balayage

que $B\text{-}B^{2+}$ était instable en dehors de son milieu de préparation, nous avons donc réduit à OV/Ag - Ag^+ (10^{-2}M) la solution de $B\text{-}B^{2+}$ obtenue par oxydation de la BDH. A la suite de ces différentes opérations, nous avons isolé :

dont la nature a été déterminée par microanalyse, par spectrométrie IR et par spectrométrie de masse. (R = 50 %)

II - ETUDE EN MILIEU BASIQUE

1 - Voltampérométrie

Si nous travaillons maintenant en milieu basique nucléophile et en particulier en présence de pyridine, le phénomène est totalement différent. En effet, la vague d'oxydation de BDH située à un potentiel de demi vague 0,67 V/Ag - Ag^+ en milieu neutre se trouve déplacée vers les potentiels plus négatifs, ce déplacement étant plus ou moins important suivant la nature du nucléophile présent (voir tableau). Le courant limite est augmenté d'environ 15% (fig. 15 courbe 2). Il apparaît ensuite une deuxième vague à un potentiel d'environ 0,105 V.

Nucléophile utilisé	E /Ag - Ag^+ 10^{-2} M
Pyridine (3 x 10^{-3} M)	0,57 V
Lutidine 2,4 (3 x 10^{-3} M)	0,64 V
Triphénylphosphine (3 x 10^{-3} M)	0,61 V
Cyanure de tétraéthyl Ammonium (3 x 10^{-3} M)	0,63 V

Potentiel de demi vague de BDH 10^{-3} M en fonction du (nucléophile utilisé).

2 - Oxydation électrochimique de BDH en milieu nucléophile basique

Nous effectuons une électrolyse de BDH (10^{-3} m) à un potentiel de 0,8 V/Ag - Ag^+ en présence de 3 x 10^{-3} M de pyridine. La consommation d'électricité correspond à 2 F/Mole de BDH et en fin d'oxydation, nous obtenons une vague de $E^{1/2}$ = 1,05 V/Ag - Ag^+ (fig. 15 courbe 3).

Caractéristique du produit d'oxydation :

Pour mettre en évidence les produits formés, nous avons effectué des électrolyses préparatives dans l'acétonitrile, l'électrolyte indifférent étant Li ClO_4 10^{-1} M - 2 x 10^{-3} moles de BDH ont été ainsi électrolysées à 0,8 V/Ag - Ag^+ en présence de 2 x 10^{-2} moles de nucléophil

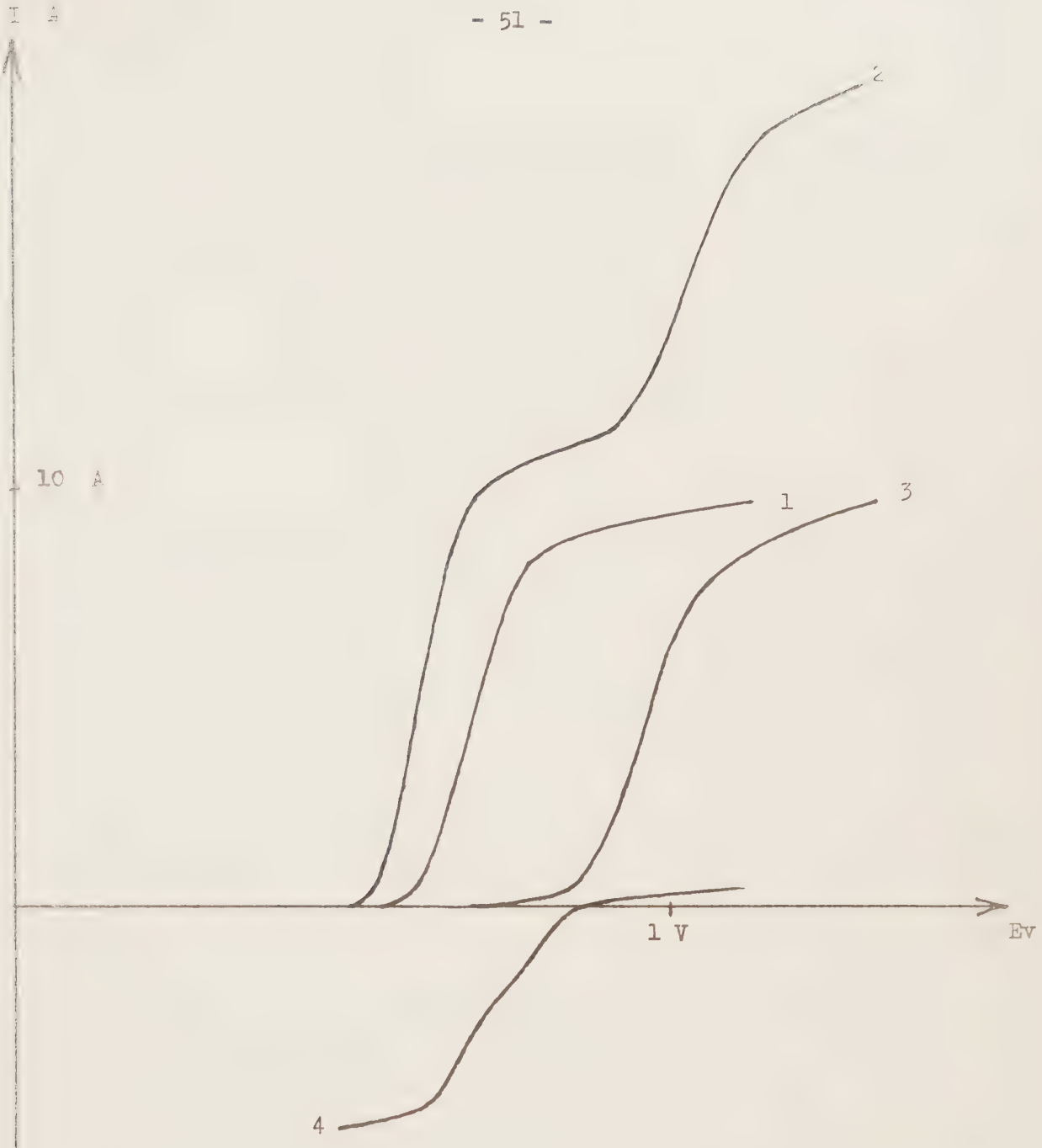


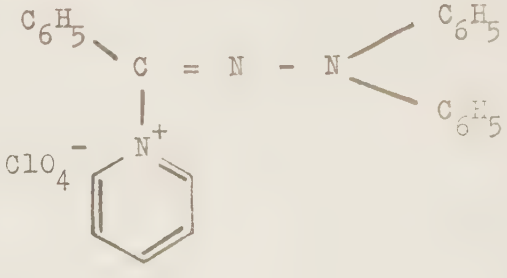
Figure 15 - Evolution de la courbe intensité potentiel de BDH en milieu pyridine.

Courbe 1 - Solution de BDH x 10^{-3} M

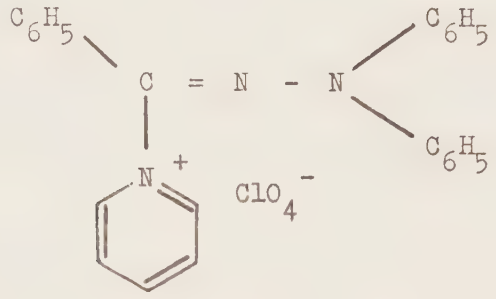
Courbe 2 - + pyridine en excès de l'ordre de 3 x 10^{-2} M

Courbe 3 - Après oxydation à 0,8 V et passage de 2 F/Mole

Courbe 4 - Après oxydation à 1,2 V de

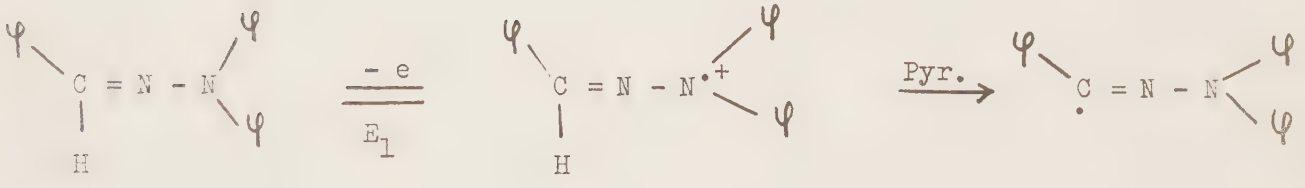


Nous avons ainsi pu isoler avec un rendement de 80 %, un sel de pyridinium du type :

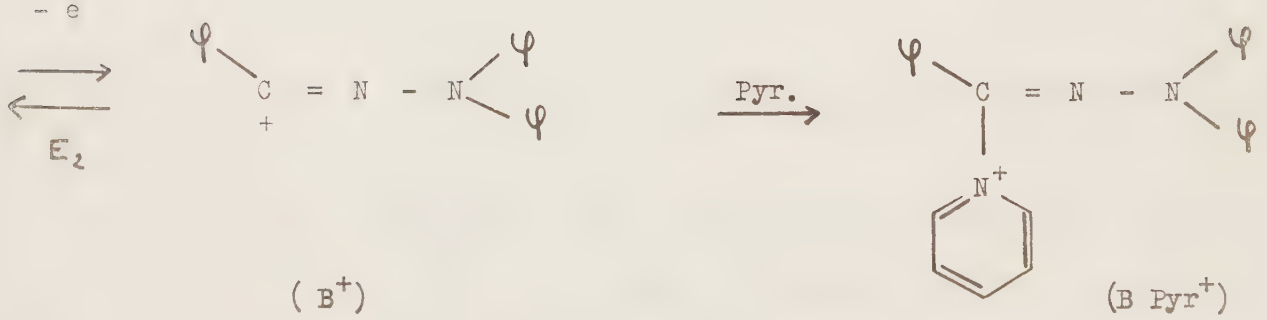


caractérisé par son analyse, son spectre infrarouge et son spectre RMN.

La formation de ce composé peut s'expliquer par un mécanisme voisin de celui proposé par PARKER et COLL (47 - 48) c'est-à-dire :



$(BH^{\bullet +})$ + Pyr H^+ $(B^\bullet)$

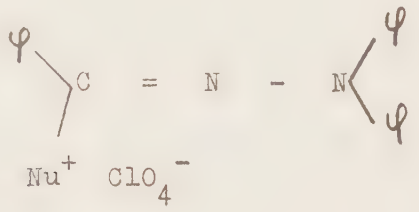


(B^+) $(B\ Pyr^+)$

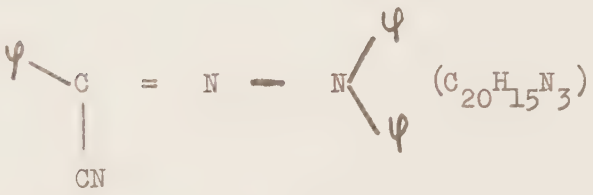
Le déplacement de la vague d'oxydation de BDH vers les potentiels plus négatifs en présence de pyridine s'explique par le fait que, en présence de base, on oxyde l'espèce B$^\bullet$ dont le potentiel d'oxydation doit se trouver avant celui de BH ($E_2 < E_1$).

La formation de Pyr H^+ a été mise en évidence par l'apparition d'une vague à - 0,6 V/Ag - Ag^+ caractéristique de la réduction des protons complexés par la pyridine.

En utilisant d'autres nucléophiles tels que Nu = Lutidine 2,4 triphényl phosphine, nous avons pu obtenir :



En présence de cyanure de tétraéthyl ammonium, nous avons obtenu :



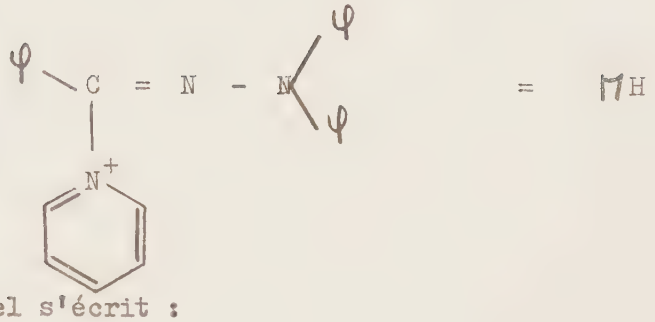
Tous ces produits ont été identifiés par RMN, IR et analyse.

3 - Comportement électrochimique du sel de pyridinium obtenu

Nous avons vu que le sel de pyridinium présentait une vague de $E^{1/2}$ = 1,05 V. Une oxydation effectuée à 1,2 V en milieu neutre non tamponné nous donne un résultat correspondant à 2 F/Mole de sel de pyridinium. Il apparaît alors en réduction deux vagues de $E_{1/2}$ = 0,7 et 0,8.

Nous avons simplement une dimérisation en para du phényl substituant l'azote comme nous l'avons obtenu pour BDPH et BDH.

Si nous appelons



= ΠH

Le schéma réactionnel s'écrit :

$$2\ \Pi H \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} {}_2\Pi H^{\cdot+} \rightleftharpoons \Pi\text{-}\Pi + 2H^+ \overset{-e}{\rightleftharpoons} \Pi\text{-}\Pi^{\cdot+} \overset{-e}{\rightleftharpoons} \Pi\text{-}\Pi$$

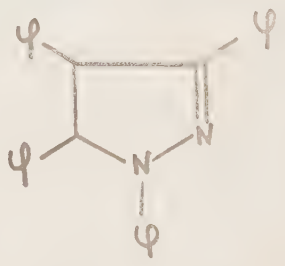
En réduisant Π^{2+} à 0,25 V, nous avons pu obtenir Π_2 caractérisé par son spectre IR, son spectre RMN et sa microanalyse.

CHAPITRE IV

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA TETRAPHENYL 1, 3, 4, 5 Δ_2 PYRAZOLINE

Introduction

Les résultats obtenus dans le cas des hydrazones linéaires et que nous avons exposés au cours des chapitres précédents, nous ont [illegible] à étudier l'oxydation électrochimique de quelques hydrazones cycliques ou pyrazolines. La première pyrazoline que nous avons étudiée est la tétraphényl 1, 3, 4, 5 pyrazoline (TEHP)



Il nous a été possible de montrer que l'oxydation électrochimique de la TEHP au sein de l'acétonitrile (49) permet d'obtenir une cyclisation de TEHP suivant un mécanisme analogue à celui de la dimérisation des deux hydrazones précédentes.

Nous allons décrire les résultats qui sont obtenus d'abord en milieu neutre non tamponné puis en milieu basique.

I - OXYDATION EFFECTUEE EN MILIEU NEUTRE NON TAMPONNE

1. VOLTAMPEROMETRIE ET VOLTAMETRIE CYCLIQUE

Courbe voltampérométrique

En solution 10^{-3} m dans l'acétonitrile, l'électrolyte support étant le perchlorate de lithium 10^{-1} M, la TEHP présente sur micro électrode à disque de platine poli tournant à 600 t/mn une vague d'oxydation

(figure 17 courbe a) de potentiel de demi vague bien défini = $E_{1/2}$ 0,65 V.

Le courant limite d'oxydation est proportionnel à la concentration en TEHP ; à une température de 20°C et pour une concentration de 10^{-3} M par litre, une variation de la vitesse de rotation de la micro électrode entraine une variation du courant limite obéissant au critère de LEVICH. L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que la vague de la TEHP est de diffusion pure. L'allure de cette vague n'est absolument pas modifiée lorsque l'on passe en milieu acide.

La transformée logarithmique se décompose en trois portions de droites de pente respective :

43,5 mV/Log V
65 mV/log V
107 mV/log V

Ces résultats sont caractéristiques d'une réaction électrochimique rapide suivie d'une réaction de dimérisation comme nous l'avons déjà rencontré pour la BPDH et la BDH.

Voltamétrie cyclique

Nous avons ensuite fait une étude en voltamétrie cyclique; un balayage triangulaire est effectué sur un domaine de un volt à une vitesse de 6 V par minute (fig. 16) sur une électrode de platine stationnaire. Au premier balayage, il apparaît un pic anodique (A) à (0,8 V/Ag - Ag^+) et deux pics cathodiques (B) à 0,62 V et (C) à 0,43 V.

Au deuxième balayage un pic anodique (D) se développe à 0,49 V

potentiel inférieur à celui dû au pic (A).

La différence de potentiel entre les pics anodique (A) et cathodique (B) est très supérieure à 60 mV ce qui laisse supposer que le pic B n'est pas dû au radical cation issu de l'oxydation de TEHP suivant le mécanisme :

$$DH \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} DH^{\bullet +}$$

La présence des deux pics cathodiques (B) et (C) et l'apparition au deuxième balayage du pic (D) séparé de (C) par environ 60 mV laissent supposer qu'une nouvelle espèce électroactive s'est formée à partir du radical cation issu de l'oxydation de TEHP. Cette espèce est plus facilement oxydable que TEHP. En effet, elle s'oxyde en deux étapes comme le laisse supposer les deux pics de réduction auxquels correspondent le pic d'oxydation (D) et un second pic d'oxydation se trouvant dissimulé par le pic (A) de TEHP.

Ces résultats confirment donc le mécanisme de dimérisation supposé précédemment à la suite de l'étude de la transformée logarithmique c'est à dire :

$$DH \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} D\,H^{\bullet +}$$

$$2\,DH^{\bullet +} \xrightarrow[\text{rapide}]{} D - D + 2\,H^{+}$$

Si nous étudions un domaine de balayage plus grand (2 V), nous ne voyons apparaître aucun pic nouveau.

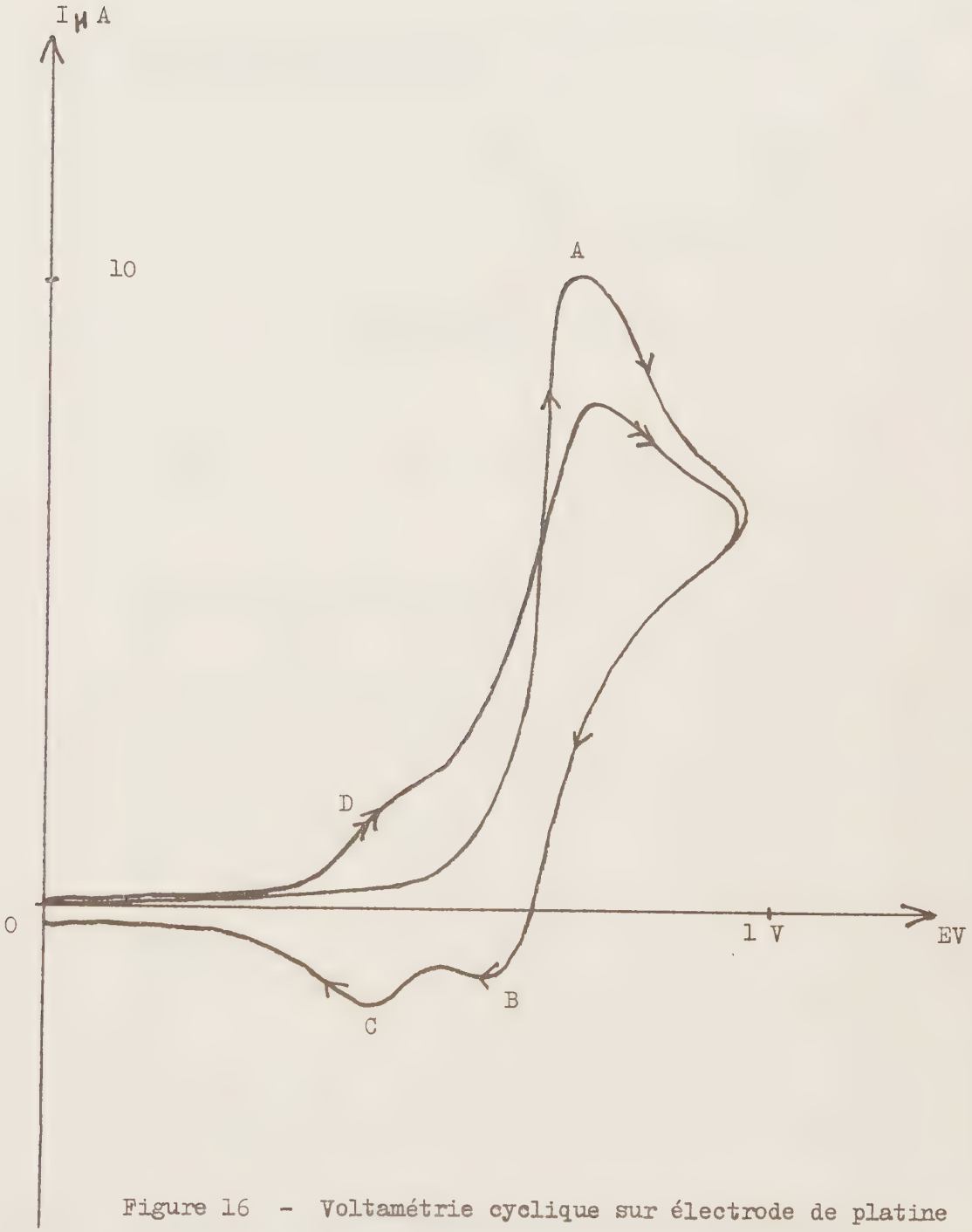


Figure 16 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution 3×10^{-3} M en TEHP dans CH_3CN - vitesse de balayage 6 V/mn

→ 1er balayage

→→ 2ème balayage

2 Etude chronopotentiométrique

Comme dans l'étude précédente, nous avons complété toute cette étude analytique par une étude chronopotentiométrique.

Nous avons ainsi déterminé :

La constante chronopotentiométrique :

$$\frac{i\,\tau^{1/2}}{[X]_o} = 5{,}65\ A\ S^{1/2}\ \text{moles}^{-1}\ \text{cm}^3$$

Le coefficient de diffusion de TEHP :

$$D = 1{,}02 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$$

Le nombre d'électrons :

$$\frac{i\,\tau^{1/2}}{[X]_o} = 10^{-2}\ \frac{n\,F}{2}\sqrt{\pi D}$$

$$n = 2$$

3 - Oxydation électrochimique de TEHP en milieu neutre non tamponné

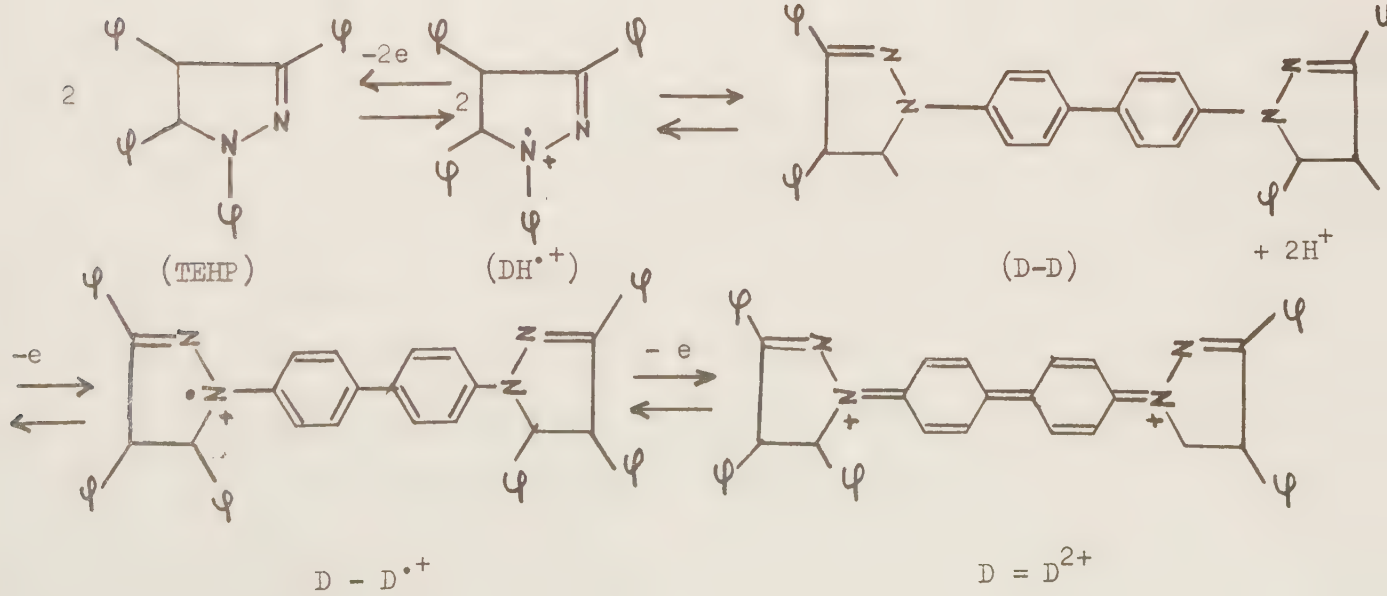
a - Evolution de la courbe voltampérométrique

Nous remplaçons la micro électrode de platine par une électrode de grande surface à laquelle nous imposons un potentiel de 0,8 V. La

vague de TEHP disparaît après passage d'une quantité d'électricité qui correspond à deux faradays par mole de TEHP ce qui est conforme aux études analytiques effectuées précédemment. En même temps que disparaît cette vague, il apparaît en réduction deux vagues successives à 0,35 V et 0,55 V (figure 17 courbe b) et une vague à - 0,3 V qui est caractéristique des protons libérés au cours de l'oxydation électrochimique de TEHP. Un dosage des protons donne un résultat correspondant au dégagement de un proton par mole de TEHP.

4 Interprétation

Nous avons vu que la consommation de deux faradays par mole de TEHP lors de son oxydation pouvait s'interpréter par un mécanisme du type : electrochimie - dimérisation - électrochimie qui fait intervenir une espèce intermédiaire plus facilement oxydable que la TEHP et que nous avons pu mettre en évidence par l'étude en voltamétrie cyclique. Le mécanisme d'oxydation est analogue à celui rencontré pour BDH et BDPH c'est à dire :



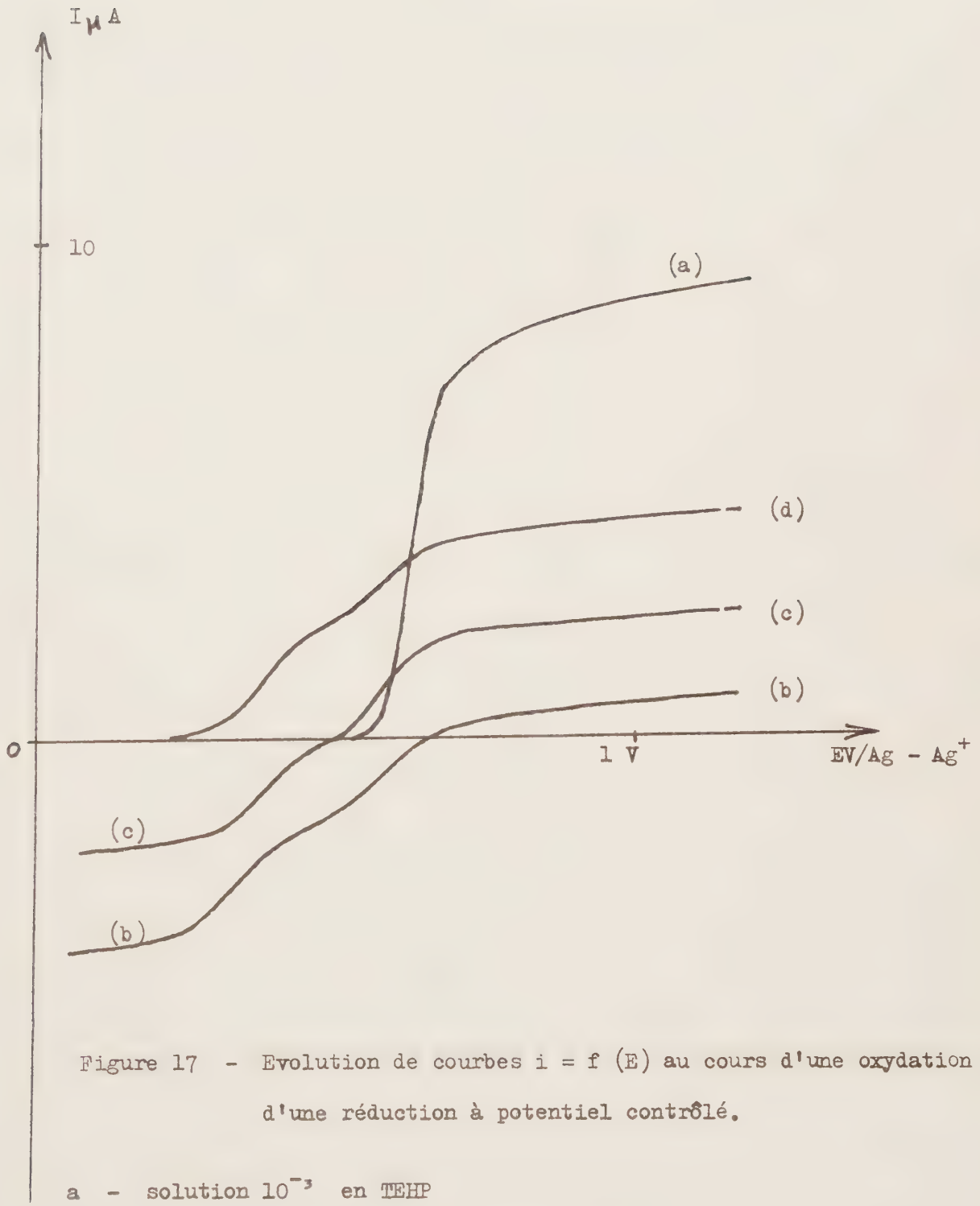


Figure 17 - Evolution de courbes i = f (E) au cours d'une oxydation puis d'une réduction à potentiel contrôlé.

a - solution 10^{-3} en TEHP

b - après oxydation à 1 V (2 F/Mole de TEHP)

c - après réduction à 0,5 V (1 F/Mole de Dim)

d - après réduction à 0,2 V (2 F/Mole de Dim)

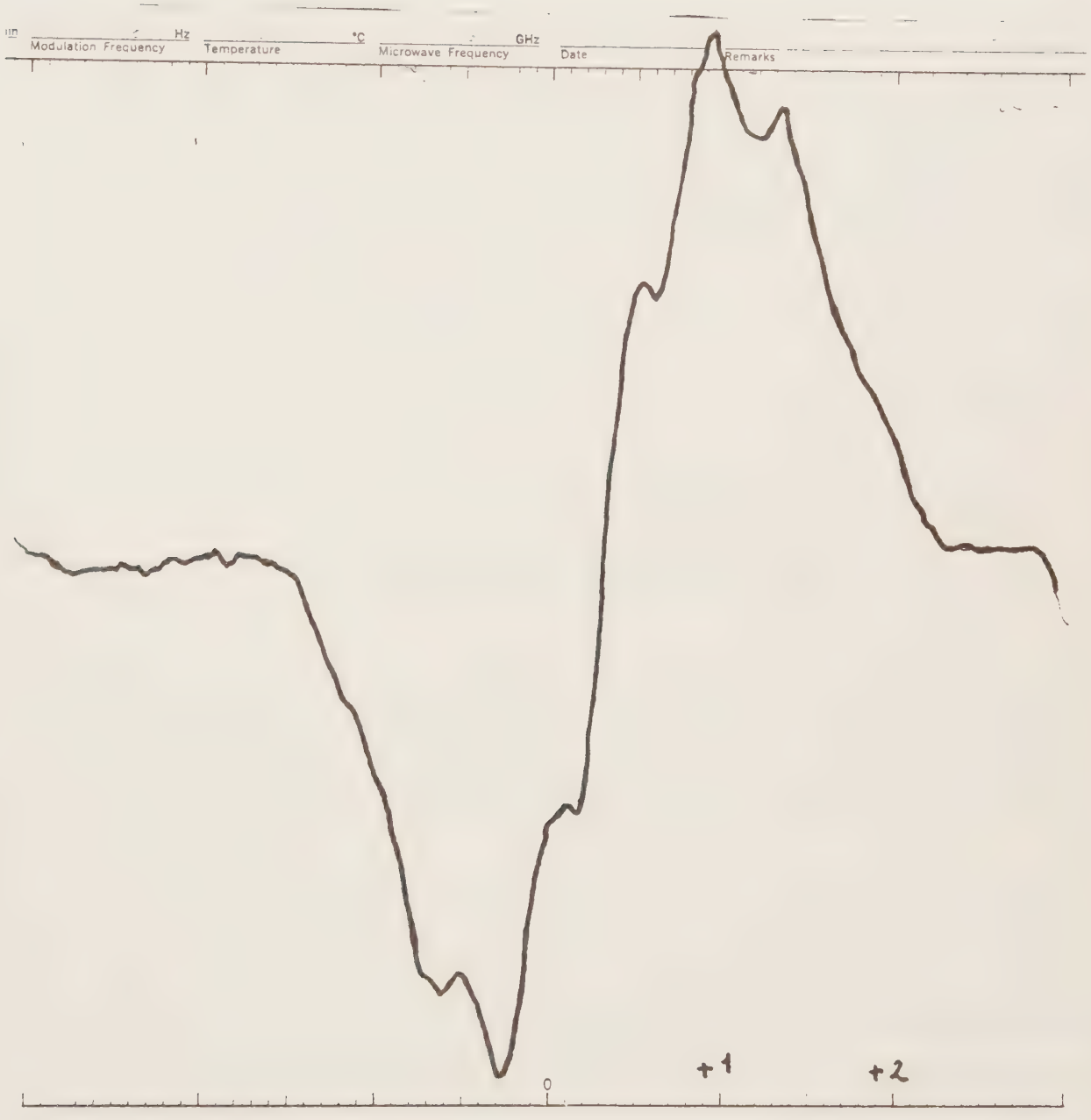


Figure 18 - Spectre RPE de D-$D^{\bullet+}$ enregistré au cours d'une oxydation de TDHP dans l'acétonitrile.

c - Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.)

De même que pour BDH et BDPH, en effectuant une oxydation à potentiel contrôlé sur la palier de la vague d'oxydation de TEHP, dans la cavité d'un spectromètre de R.P.E., on enregistre un spectre bien défini caractéristique d'un radical que nous avons attribué à $D - D^{\bullet +}$ (fig. 18)

$$a_N = 3,4 \text{ G}$$

$$g = 2,0029$$

d - Etude spectrophotométrique effectuée au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé

Nous utilisons une cuve à circulation placée dans le faisceau de mesure d'un spectrophotomètre ; nous pouvons ainsi suivre la déformation des spectres d'absorption dans le domaine des radiations visibles (fig. 19).

Une solution de TEHP est incolore, elle présente un maximum d'absorption à 360 nm. Lorsque nous oxydons cette solution de TEHP à un potentiel de 0,8 V le maximum d'absorption à 360 nm disparaît progressivement alors qu'apparaît trois bandes d'absorption à 455, 525 et 590 nm la coloration de la solution est alors rouge intense. Ces 3 bandes passent par un maximum d'intensité pour décroître progressivement alors que se développent deux pics très intenses à 625 et 685 nm. La coloration de la solution est alors bleu foncé. En fin d'oxydation, il ne reste que ce doublet. Si l'on procède alors à une réduction électrochimique de cette solution à un potentiel de 0 V/Ag - Ag^+, le doublet à 625 et 685 nm diminue d'intensité pour laisser se développer le triplet à 455, 525 et 590 nm qui passe alors par un maximum et décroît ensuite pour laisser

subsister un seul pic à 390 nm en fin de réduction. La solution est alors jaune.

Ces différentes opérations nous ont ainsi permis d'attribuer les différentes bandes d'absorption

TEHP : pic à 360 nm, solution incolore

$D-D^{\bullet+}$ maximum à 455, 525 et 590 nm solution rouge

$D=D^{2+}$ maximum à 625 et 685 nm solution bleue

D-D un pic à 390 nm, solution jaune

e - <u>Comportement électrochimique de $D = D^{2+}$</u>

La courbe voltempérométrique de $D = D^{2+}$ présente deux vagues de réduction dues aux réactions électrochimiques suivantes :

$$D = D^{2+} + e \rightleftharpoons D - D^{\bullet+} \quad E_{1/2} = 0,55 \text{ V/ Ag - Ag}^+$$

$$D - D^{\bullet+} + e \rightleftharpoons D - D \quad E_{1/2} = 0,35 \text{ V/ Ag - Ag}^+$$

Ces deux vagues de diffusion sont monoélectroniques et caractéristiques de systèmes rapides. Une étude en voltamétrie cyclique nous montre que pour chaque étape la différence de potentiel entre les pics cathodiques et anodiques est de 60 mV (figure 19).

La réduction de $D = D^{2+}$ à 0,2 V/Ag - Ag^+ fait apparaître deux vagues d'oxydation à 0,35 V et 0,55 V/Ag - Ag^+ pour une quantité d'électricité correspondant à deux faradays par mole de $D = D^{2+}$ (figure 16 courbe d). Si nous suivons cette réduction par spectrophotométrie dans

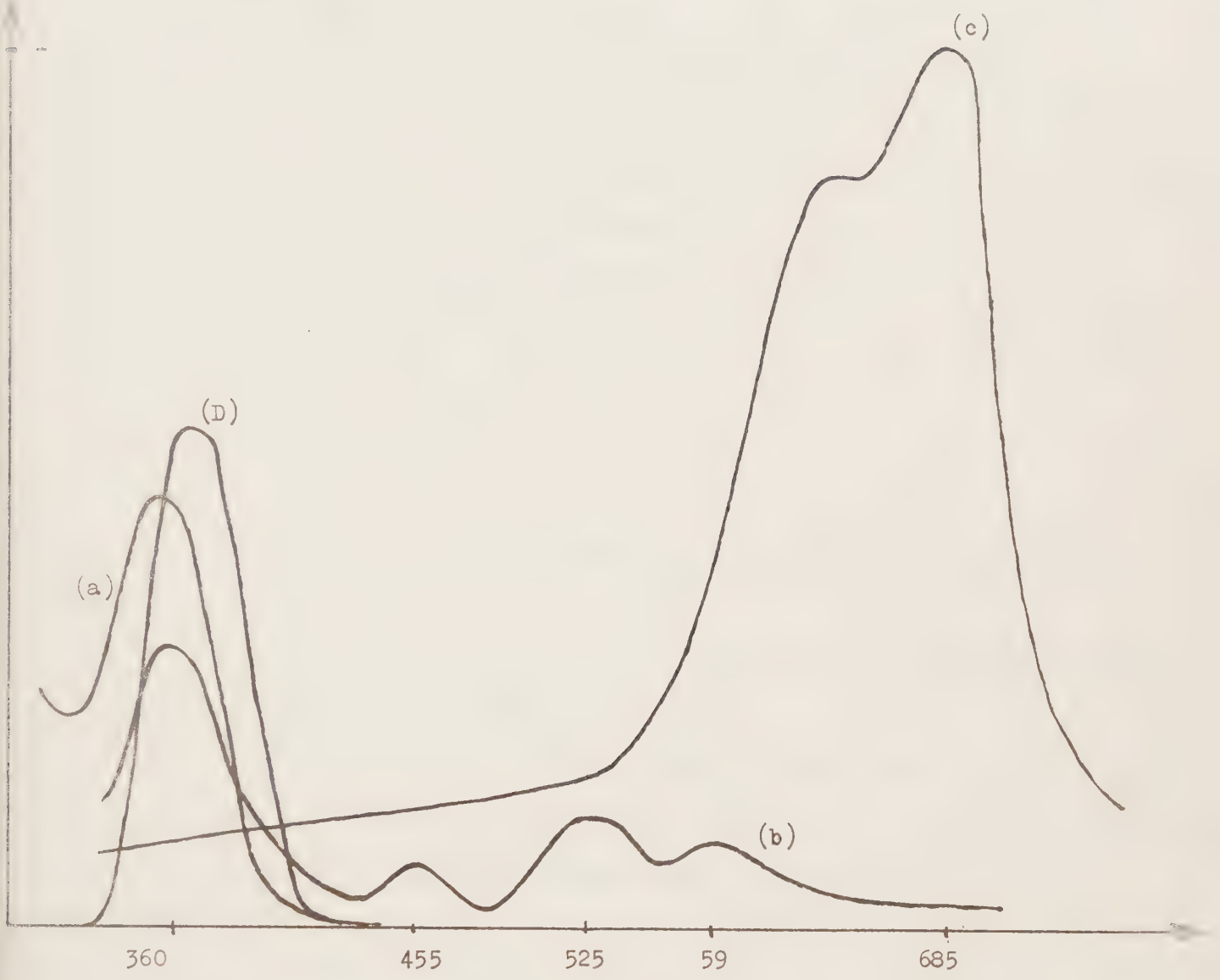


Figure 19 - Spectre visible enregistré au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé d'une solution de TEHP 5 x 10^{-4}M

a - Avant l'oxydation

b - En cours d'oxydation

c - En fin d'oxydation

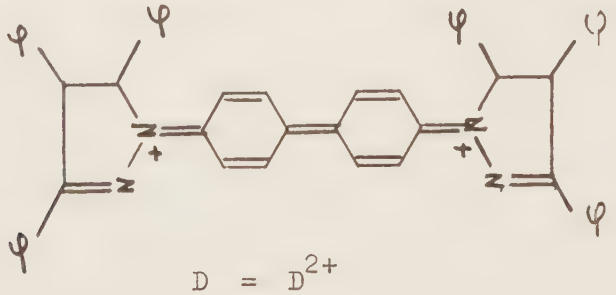
(D) après réduction de $D\text{-}D^{2+}$ à 0,25 V

le visible les pics à 625 et 685 nm caractéristiques de $D = D^{2+}$ disparaissent après consommation d'un faraday par mole de $D=D^{2+}$; il apparaît alors le triplet à 455, 525 et 590 nm, à cette solution correspond la courbe intensité potentiel (C) de la figure 16 ; en continuant la réduction, le triplet disparaît pour deux faradays par mole de $D = D^{2+}$ pour laisser apparaître en fin de réduction un pic à 390 nm correspondant à D - D . A cette solution correspond la courbe d de la figure 17

4 - Oxydation préparative en milieu neutre non tamponné

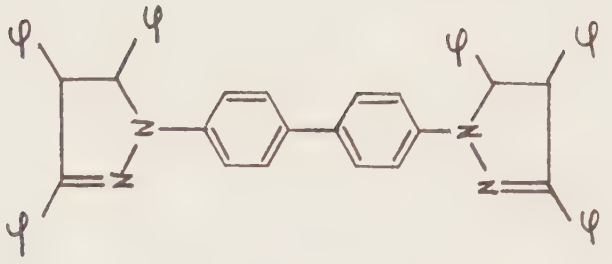
Nous avons effectué des oxydations préparatives à potentiel contrôlé pour confirmer nos résultats.

En milieu neutre non tamponné, après passage de deux faradays par mole de TEHP, nous obtenons le perchlorate du dimère de TEHP($D=D^{2+}$) dont la nature a été déterminée par analyse et spectrométrie IR.



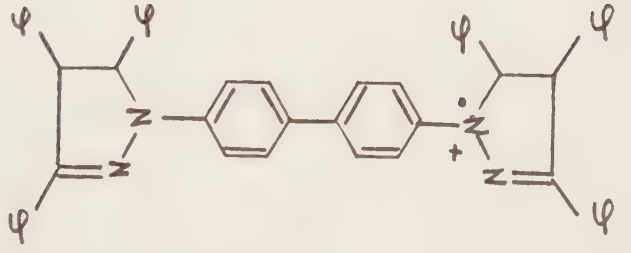
$D = D^{2+}$

Par réduction électrochimique de ce perchlorate, nous obtenons le bis (triphényle 3, 4, 5, dihydro 4, 5 pyrazolyl-1) 4, 4' biphényle D - D dont la nature a été déterminée par microanalyse, spectrométrie IR et spectrométrie de masse.



DD

L'espèce $DD^{\bullet +}$ soit :



$DD^{\bullet +}$

n'a pu être isolée mais comme nous l'avons vu précédemment, a été mise en évidence par RPE.

$$a_N = 3,4 \text{ G}$$

$$g = 2,0029$$

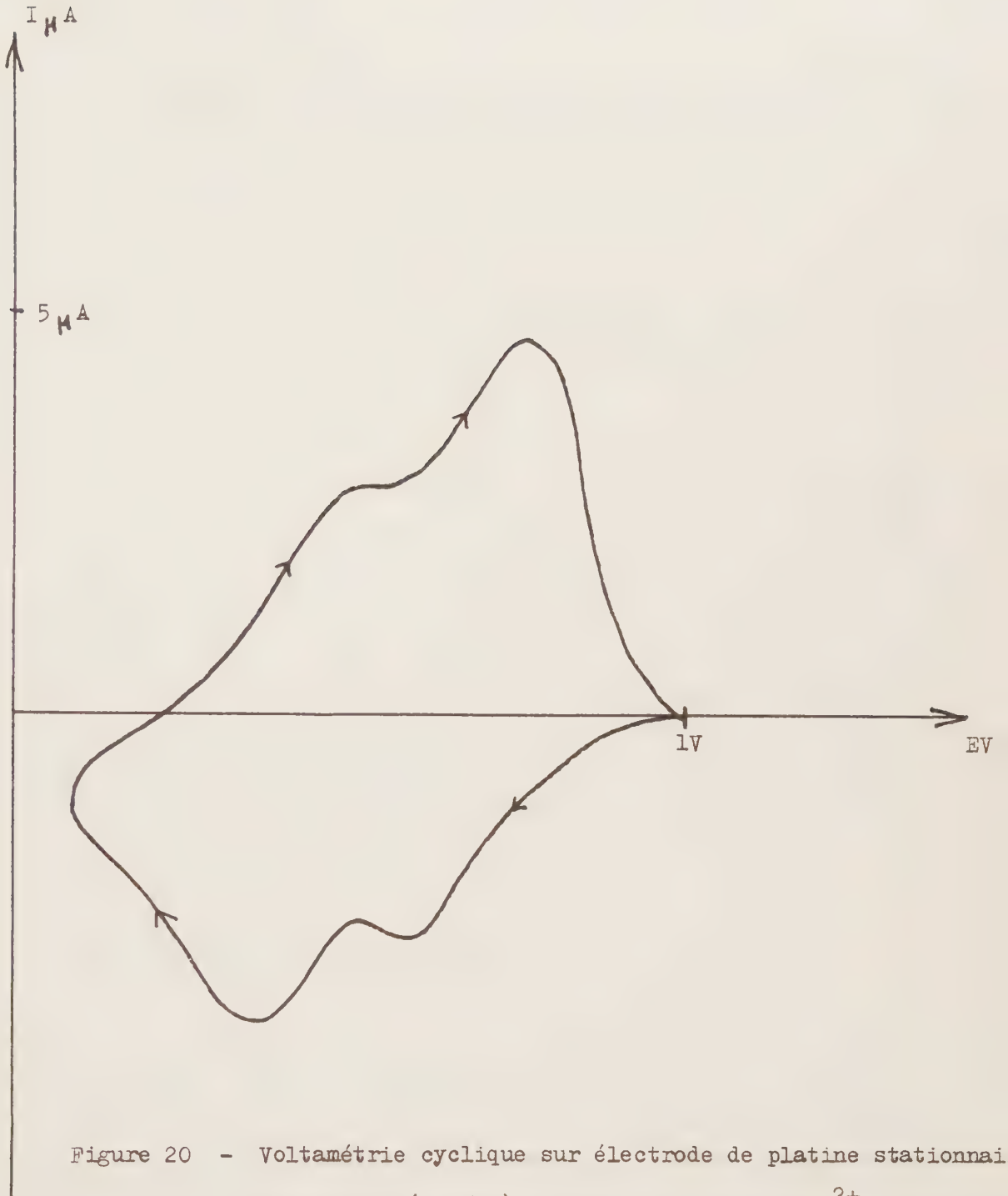


Figure 20 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire dans CH_3CN (6 V/mm) d'une solution de $D = D^{2+}$. Le potentiel de départ est à 1 V.

II - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE TEHP EN MILIEU BASIQUE

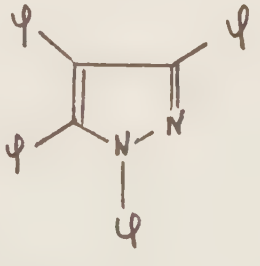
1 - Voltampérométrie et voltamétrie cyclique

En solution 10^{-3} M dans l'acétonitrile en présence de pyridine 3×10^{-3} M, la TEHP présente une courbe voltampérométrique absolument identique à celle obtenue en milieu neutre.

Par contre, en voltamétrie cyclique en présence de pyridine (3 moles de pyridine pour 1 mole de TEHP) si nous étudions un domaine de balayage de 2 V à une vitesse de 6 V/mn nous voyons apparaître après le pic (A) de TEHP un nouveau pic (E) à 1,63 V (fig. 21) alors que les pics (b), (c), (d) ont disparu. Le pic D sera expliqué par la suite et attribué à la formation d'une nouvelle espèce électroactive que nous avons isolée après oxydation électrochimique de TEHP et qui est le pyrazole correspondant.

2 Etude en présence de pyridine

En présence de pyridine 3×10^{-3} M, l'oxydation de TEHP en solution 10^{-3}M se fait par passage de 2,3 à 2,4 faradays par mole de TEHP. Cette oxydation nous conduit à un mélange de solides dont nous n'avons réussi à extraire qu'un seul produit pur qui est le tétraphényl 1, 3, 4, 5 pyrazole :



(I)

Ce produit est obtenu avec un rendement de 70 %.

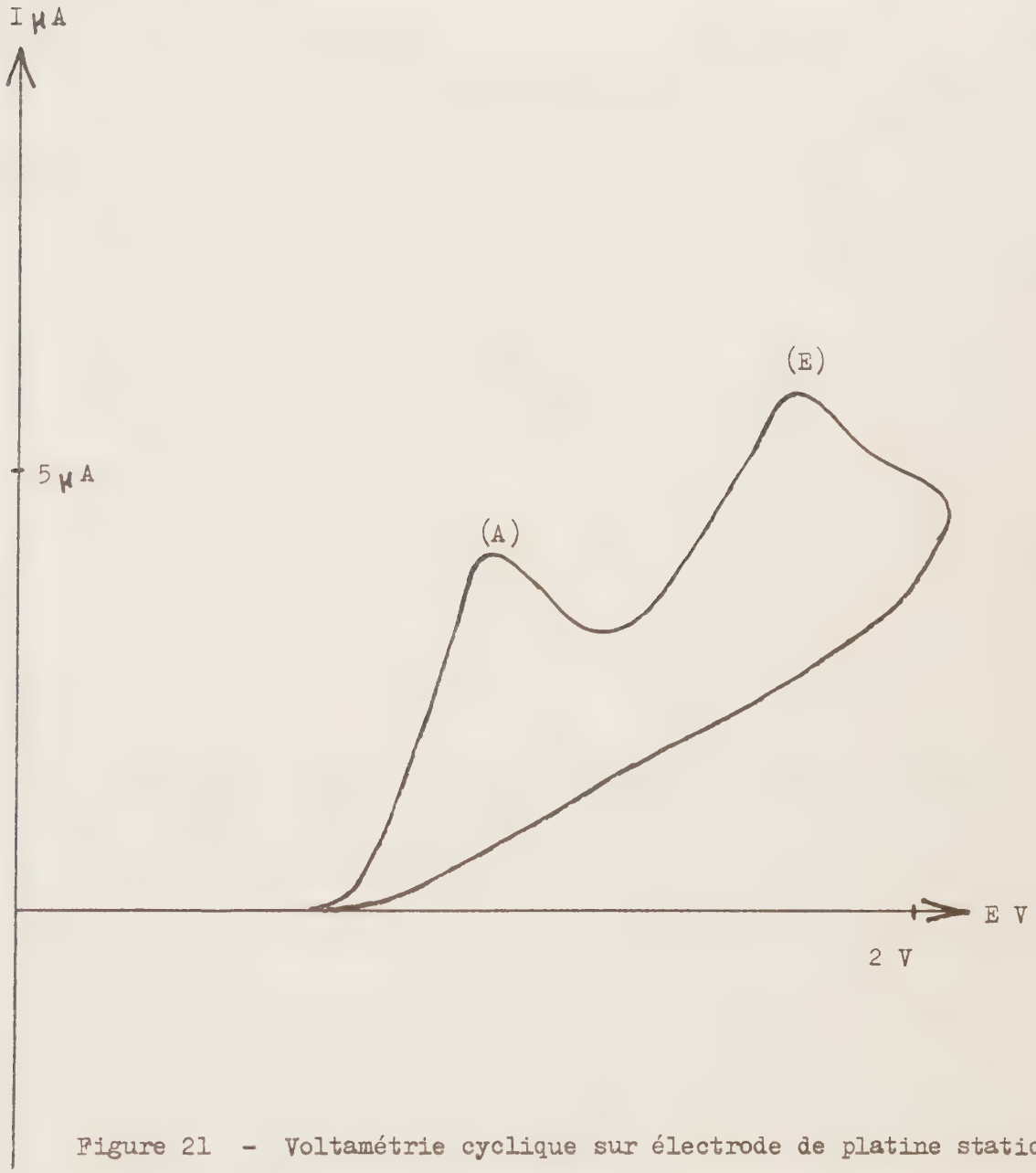
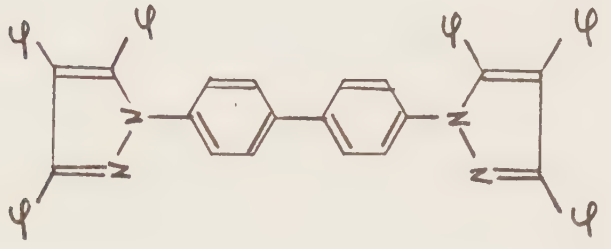


Figure 21 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution 10^{-3} M de TEHP en présence de pyridine 3×10^{-3} M.

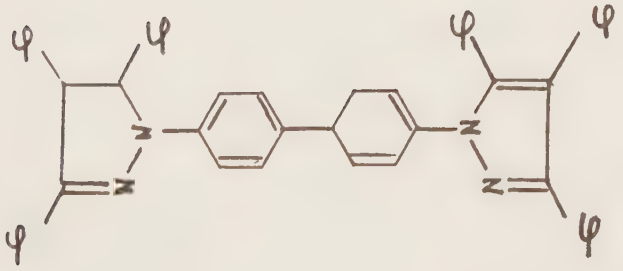
Vitesse de balayage 6 V/mn

Dans l'autre fraction, nous obtenons un mélange dont nous avons pu déterminer la nature et la composition par spectrométrie de masse. Ce mélange est composé de 85% de dimère du pyrazole c'est-à-dire :



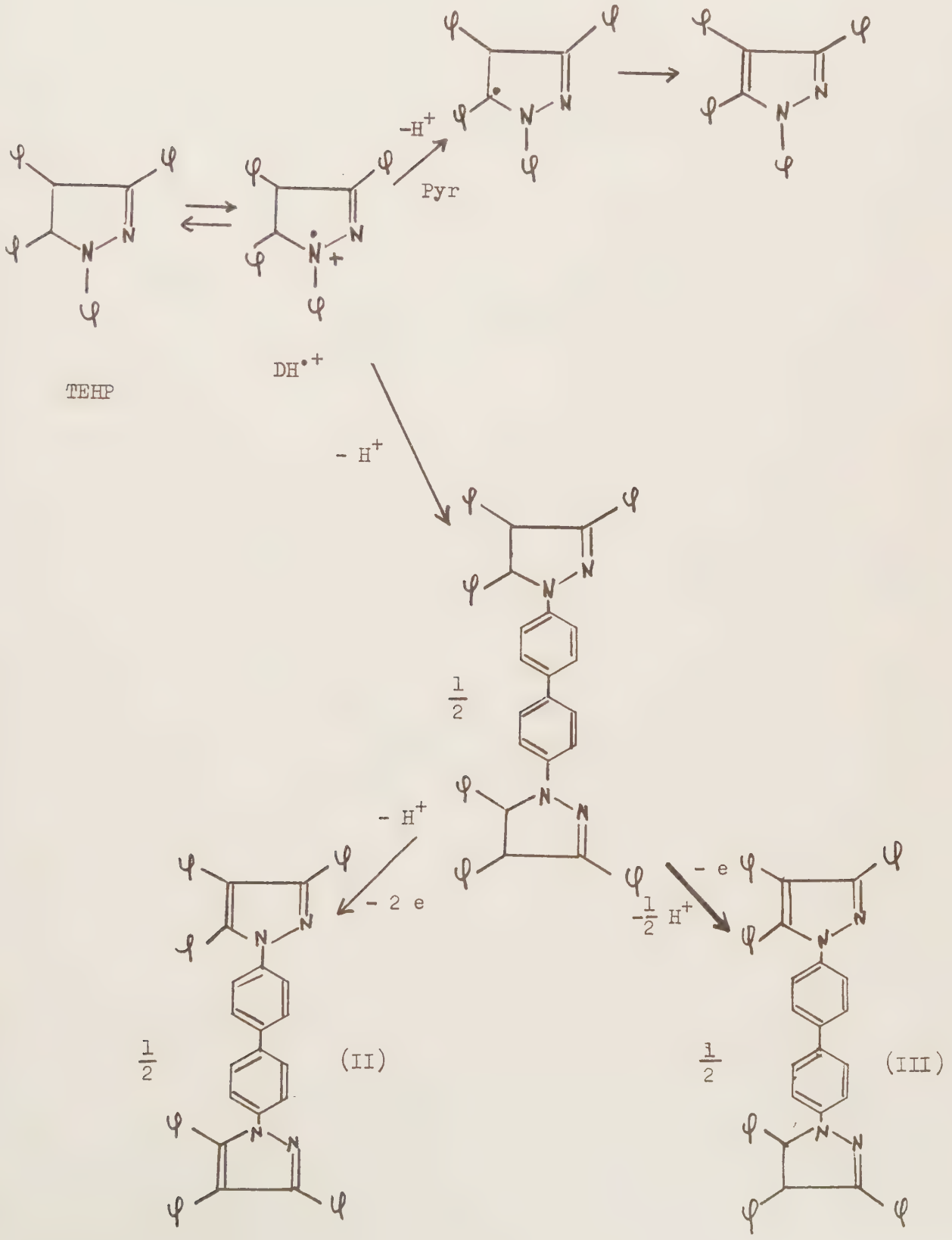
(II)

Le deuxième composé du mélange qui se trouve à environ 15% est le produit intermédiaire suivant :

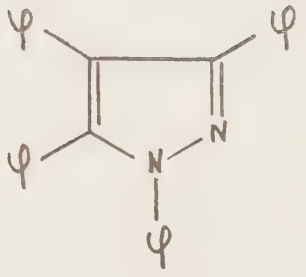


(III)

Nous pouvons ainsi résumer par le schéma réactionnel suivant la formation des différents produits obtenus en présence de pyridine.

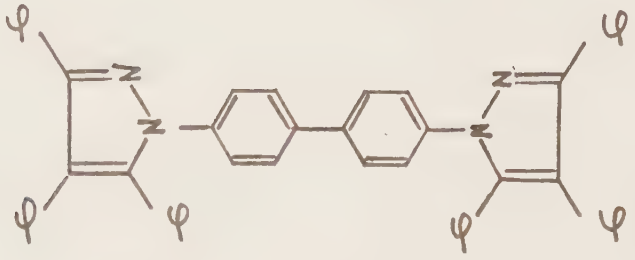


Pour obtenir (I)



Il nous faut un mécanisme à deux faradays par mole de TEHP.

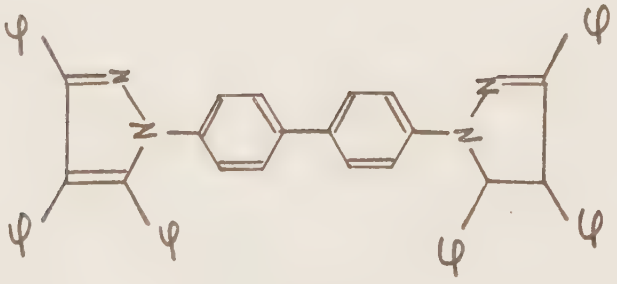
pour :



(II)

Il nous faut un mécanisme global à trois faradays par mole de TEHP.

et pour



(III)

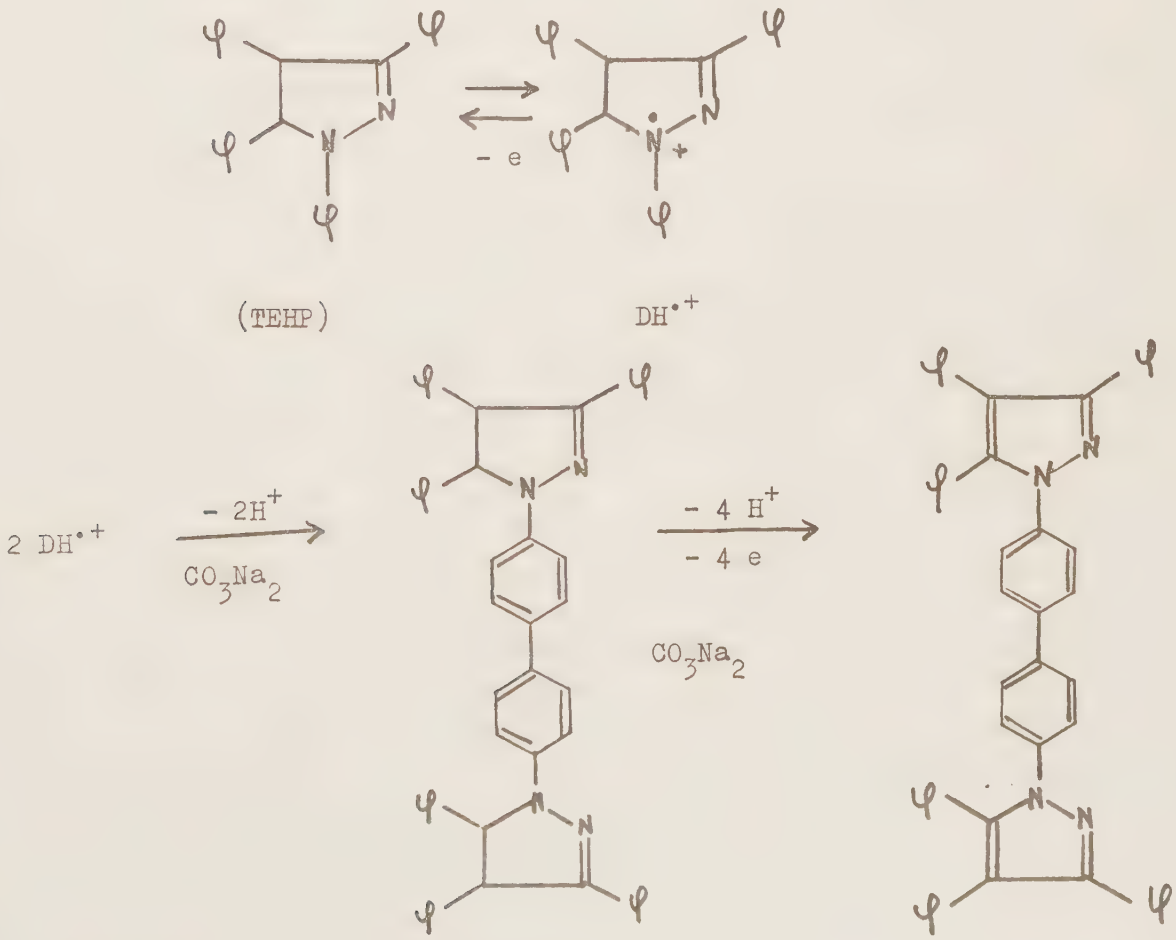
Il nous faut un mécanisme à 2 faradays par mole de TEHP.

La concurrence entre ces trois mécanismes et le fait que le produit obtenu en majorité c'est-à-dire le pyrazole corresponde à un mécanisme à deux faradays par mole de TEHP explique que nous obtenions un nombre de faradays non entier, inférieur à 3 et supérieur à 2 .

3 - Etude en présence de carbonate de sodium insoluble

En présence de carbonate de sodium insoluble dans l'acétonitrile, l'électrolyse d'une solution 10^{-3} M de TEHP consomme une quantité d'électricité correspondant à trois faradays par mole de TEHP. Le produit obtenu a été identifié comme étant le bis (triphényl 3, 4, 5 pyrazolyl-1) 4 - 4' biphényl, identification qui a été obtenue grâce à la spectrométrie infra-rouge, analyse centésimale et la spectrométrie de masse.

Pour expliquer la formation de ce produit, nous avons proposé le schéma réactionnel suivant :



(D - D)

Nous voyons d'après ce schéma que la première étape fait intervenir un

faraday par mole de TEHP pour passer à la forme D - D. Le dimère obtenu étant oxydable au potentiel où nous effectuons l'électrolyse, en présence de carbonate, nous avons une deshydrogénation par oxydation et consommation de deux faradays par mole de TEHP de départ et libération de deux protons par mole de TEHP.

Pour confirmer le passage par l'espèce D - D, nous avons oxydé une solution de dimère en présence de carbonate. Nous obtenons bien le produit attendu par un mécanisme à quatre faradays par mole de dimère ce qui est en accord avec le schéma réactionnel proposé.

Cette différence entre le carbonate et la pyridine peut s'expliquer par le fait qu'en milieu base insoluble, le radical cation $DH^{\bullet +}$ pour réagir avec le carbonate doit diffuser dans la solution or, il n'en a pas le temps puisque nous avons vu qu'il se dimérisait rapidement dans la couche de diffusion.

En présence de pyridine, il n'en est pas de même ; en effet, la pyridine est présente dans la couche de diffusion et peut réagir sur le radical cation $DH^{\bullet +}$ pour le déprotoner et donner un radical neutre qui s'oxydant à son tour donne le pyrazole.

L'obtention des deux autres produits (II) et (III) s'explique par le fait que la pyridine ne réagit pas sur tout TEHP ; en effet une partie de TEHP a le temps de se dimériser et de s'oxyder à son tour.

Pour expliquer le nombre de faradays obtenu : 2,4 par mole de TEHP, il nous suffit de faire le bilan des mécanismes électrochimiques nécessaires pour former les trois produits obtenus.

Cette étude électrochimique de la tétraphényl 1, 3, 4, 5 Δ_2 pyrazoline dans l'acétonitrile nous a conduit à différents produits d'oxydation dont la nature dépend du milieu réactionnel.

Ainsi, en milieu non tamponné, nous avons pu isoler le diperchlorate de bis triphényl - 3, 4, 5 dihydro - 4, 5 pyrazolyl - 1 4 - 4' biphényle et sa forme réduite qui est un dimère de la pyrazoline de départ en para du noyau phényl porté par l'azote.

En milieu carbonate, nous avons obtenu le dimère du pyrazole correspondant à la pyrazoline de départ.

En milieu pyridinique, nous obtenons essentiellement le pyrazole.

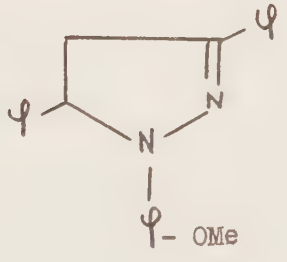
CHAPITRE V

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA (PARAMETHOXY PHENYL 1) DIPHENYL 3, 5 Δ_2 PYRAZOLINE

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA (PARAMETHOXY PHENYL 1) DIPHENYL 3,5 Δ_2 PYRAZOLINE (PMP)

Introduction

Pour continuer une étude plus approfondie sur les pyrazolines, nous avons été amenés à étudier des pyrazolines dont le noyau phényl porté par l'azote était substitué en para afin d'éviter la dimérisation sur ce noyau. Nous sommes donc passés à l'étude de l'oxydation électrochimique de la (paraméthoxy phényl 1) diphényl 3,5 Δ_2 pyrazoline :



= PMP

1 - VOLTAMPEROMETRIE ET VOLTAMETRIE CYCLIQUE

Courbe voltampérométrique

En solution 2 x 10^{-3} M dans l'acétonitrile, l'électrolyte support étant le perchlorate de lithium 10^{-1} M, la (paraméthoxy phényl 1) 3,5 diphényl Δ_2 pyrazoline (PMP) présente sur micro électrode de platine tournante deux vagues d'oxydation de potentiels de demi vague bien définis :

La première vague $E_{1/2}$ = 0,32 V/Ag-Ag^+ (10^{-1}M) (fig. 24, courbe a).

Le courant limite d'oxydation de cette vague satisfaisant au critère de Levich est un courant uniquement contrôlé par la diffusion. Sa transformée logarithmique $E = f(\log \frac{i}{i_l - i})$ est une droite de pente 60 mV/unité log V ce qui est caractéristique d'un système électrochimique rapide réversible.

La seconde vague de hauteur égale à la première à un potentiel de demi vague $E_{1/2}$ = 0,98 V/Ag-Ag^+. Sa transformée logarithmique $E = f(\log \frac{i}{i_l - i})$ est une droite de pente 70 mV/Log V.

Nous voyons donc que chacune de ces vagues est caractéristique d'un transfert de charge mono électronique sur lequel nous reviendrons plus loin.

Voltamétrie cyclique

Nous avons ensuite fait une étude en voltamétrie cyclique d'abord sur la première vague et ensuite sur la seconde.

En milieu neutre, le balayage est effectué à une vitesse de 10 V par minute entre 0 et 0,8 V/Ag-Ag^+ 10^{-2}M (fig. 22). Au balayage aller, le pic anodique se situe à un potentiel de 0,36 V/Ag-Ag^+, au balayage retour, il apparaît un pic cathodique de hauteur sensiblement égale à celle du pic anodique. La différence de potentiel qui sépare les pics anodiques et cathodiques est de l'ordre de 70 mV ce qui nous laisse supposer que la réaction électrochimique qui s'effectue au niveau de la première vague est comme le laissait supposer la transformée logarithmique, une réaction mono électronique correspondant au mécanisme suivant :

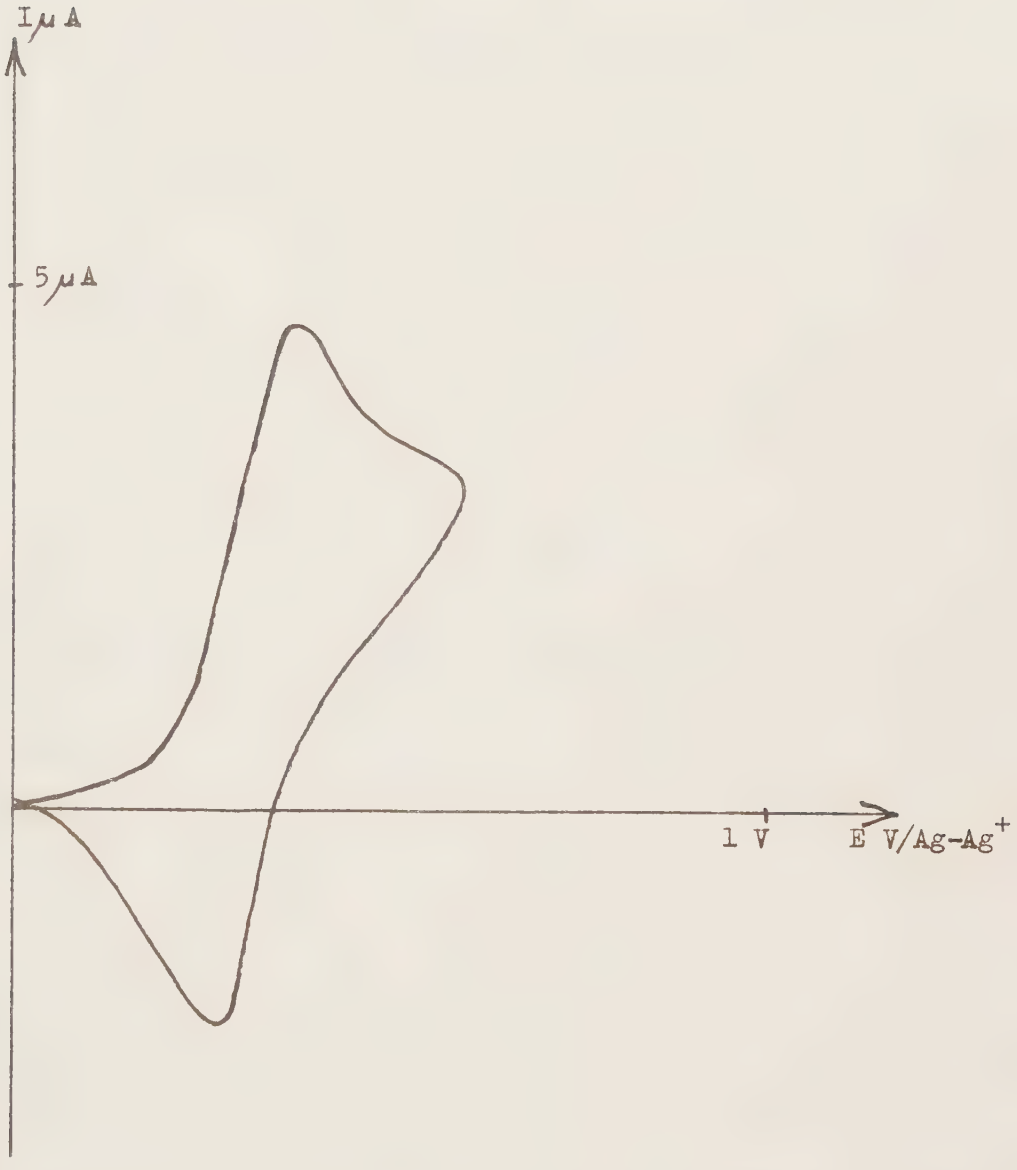


Figure 22 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution 2 x 10^{-3} M en PMP dans l'acétonitrile.

Vitesse de balayage 10 V/mn

Domaine de balayage 0 → 0,6 V

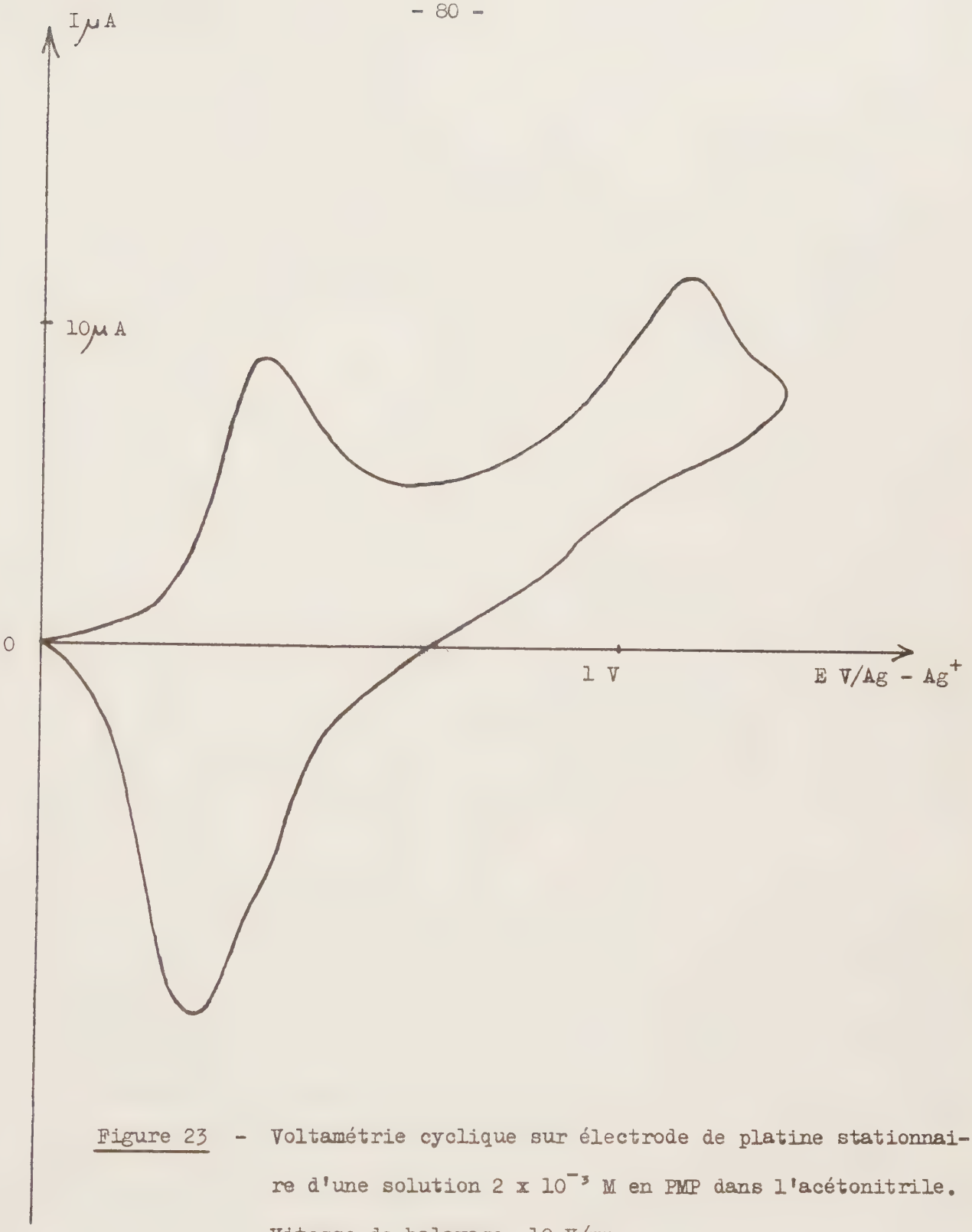
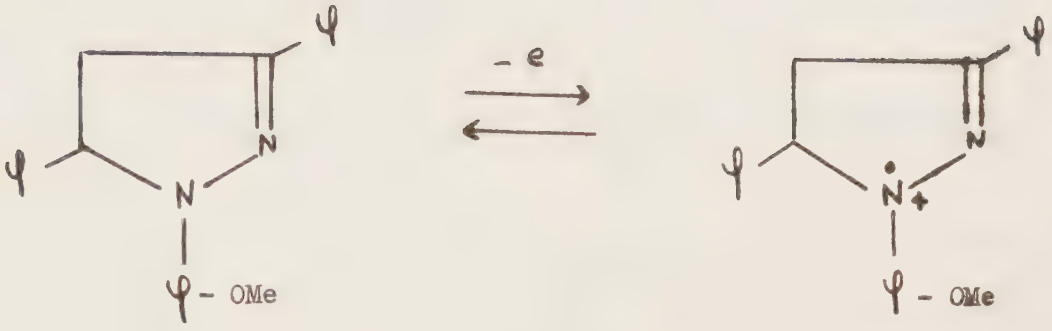


Figure 23 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution 2 x 10^{-3} M en PMP dans l'acétonitrile.

Vitesse de balayage 10 V/mn

Domaine de balayage 0 ⇆ 1,2 V/Ag - Ag^+



PH $PH^{\cdot +}$

C'est-à-dire perte d'un électron pour former le radical cation. Ces résultats sont conformes à ceux récemment publiés par F. PRAGST et B. SIEFKE (27). Nous avons ensuite étendu notre domaine jusqu'à la deuxième vague et effectué à une vitesse de 60 V/mn un balayage entre 0 et 1,2V. afin d'élucider le deuxième stade d'oxydation de la PMP qui jusqu'alors n'avait fait l'objet d'aucune étude.

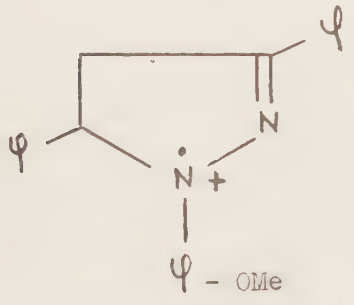
Au premier balayage, nous avons d'abord le premier pic comme précédemment à 0,36 V/Ag-Ag^+; à un potentiel de 1 V/Ag-Ag^+ apparaît un deuxième pic correspondant à la 2ème vague d'oxydation. Au balayage retour, il n'apparaît aucun pic correspondant à celui situé à 1 V. Par contre, il apparaît au niveau du 1er pic aller un pic retour qui semble correspondre à deux vagues (fig. 23). Ce pic retour est d'une hauteur presque double de celle du pic aller, et en est séparé par une différence de potentiel de 0,1 V.

II - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE PMP EN MILIEU NEUTRE NON TAMPONNE

1 - Oxydation électrochimique au niveau de la première vague

Si nous effectuons une électrolyse à potentiel contrôlé $E = 0,6$ V/Ag - Ag^+, nous pouvons ainsi suivre la déformation de la courbe intensité potentiel et voir apparaître en réduction une vague de $E_{1/2} = 0,32$ V/Ag - Ag^+ (figure 26 courbe b).

Cette vague est due à la formation du radical cation suivant :



La consommation d'électricité nécessaire à la disparition totale de la vague d'oxydation correspond à 1 F/Mole

En effectuant cette électrolyse dans la cavité d'un spectrophotomètre de RPE, nous avons ainsi pu obtenir un spectre RPE bien défini et caractéristique du cation $P\dot{H}^+$ (figure 24). ($a_N = 10$ G , $g = 2,0031$).

Si maintenant nous effectuons cette électrolyse dans la cavité d'un spectrophotomètre visible, nous pouvons ainsi obtenir les caractéristiques spectrales de ce radical cation (fig. 25 courbe b). Il présente sept bandes d'absorption : une bande intense à 662 nm, quatre bandes d'intensité moyenne à 382 nm, 455 nm 487 et 608 nm et deux bandes de faible intensité à 412 nm et 455 nm.

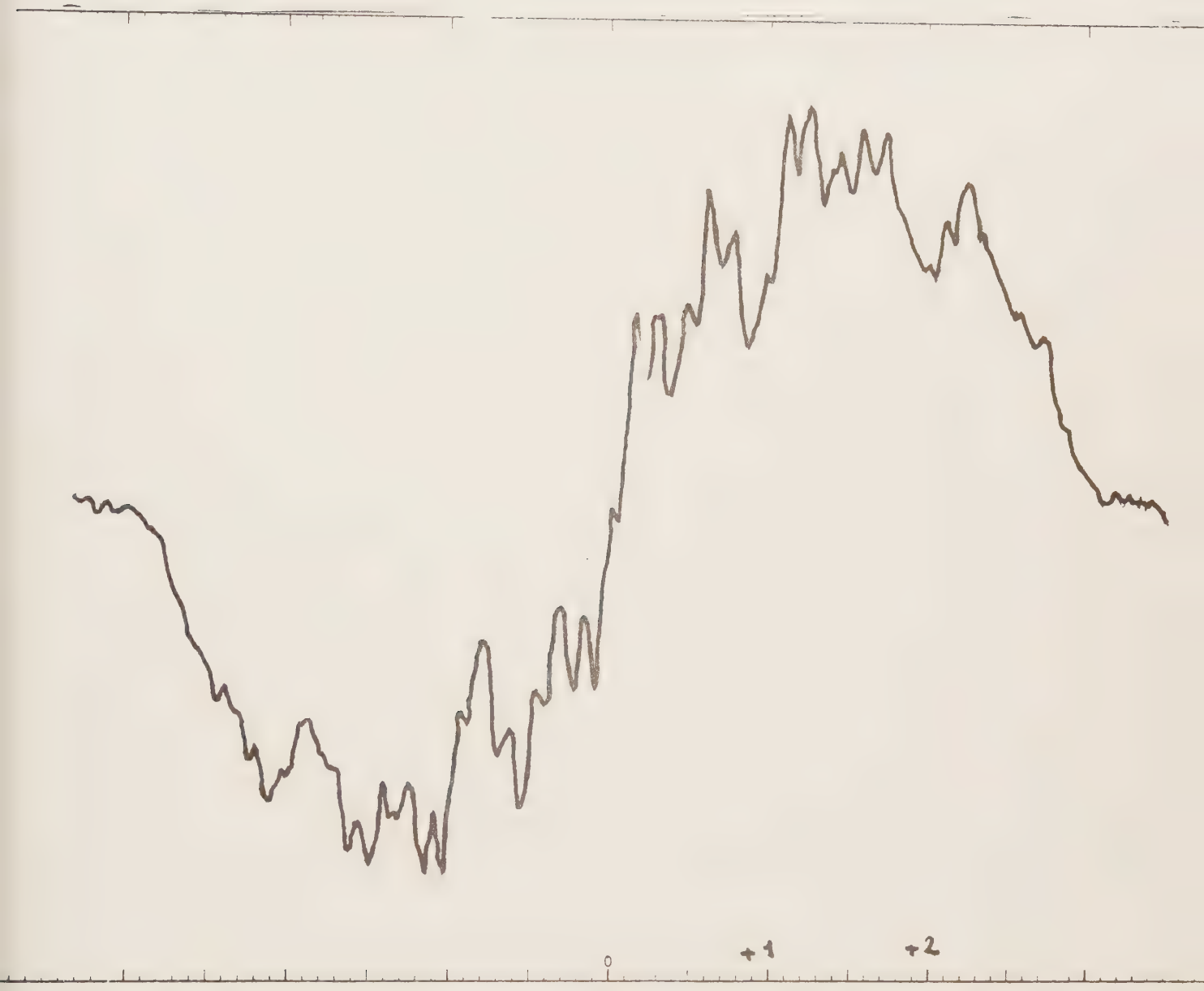


Figure 24 - Spectre RPE du radical PH^{+} enregistré au cours d'une oxydation de PMP dans l'acétonitrile.

a_N = 10 G

g = 2,0031

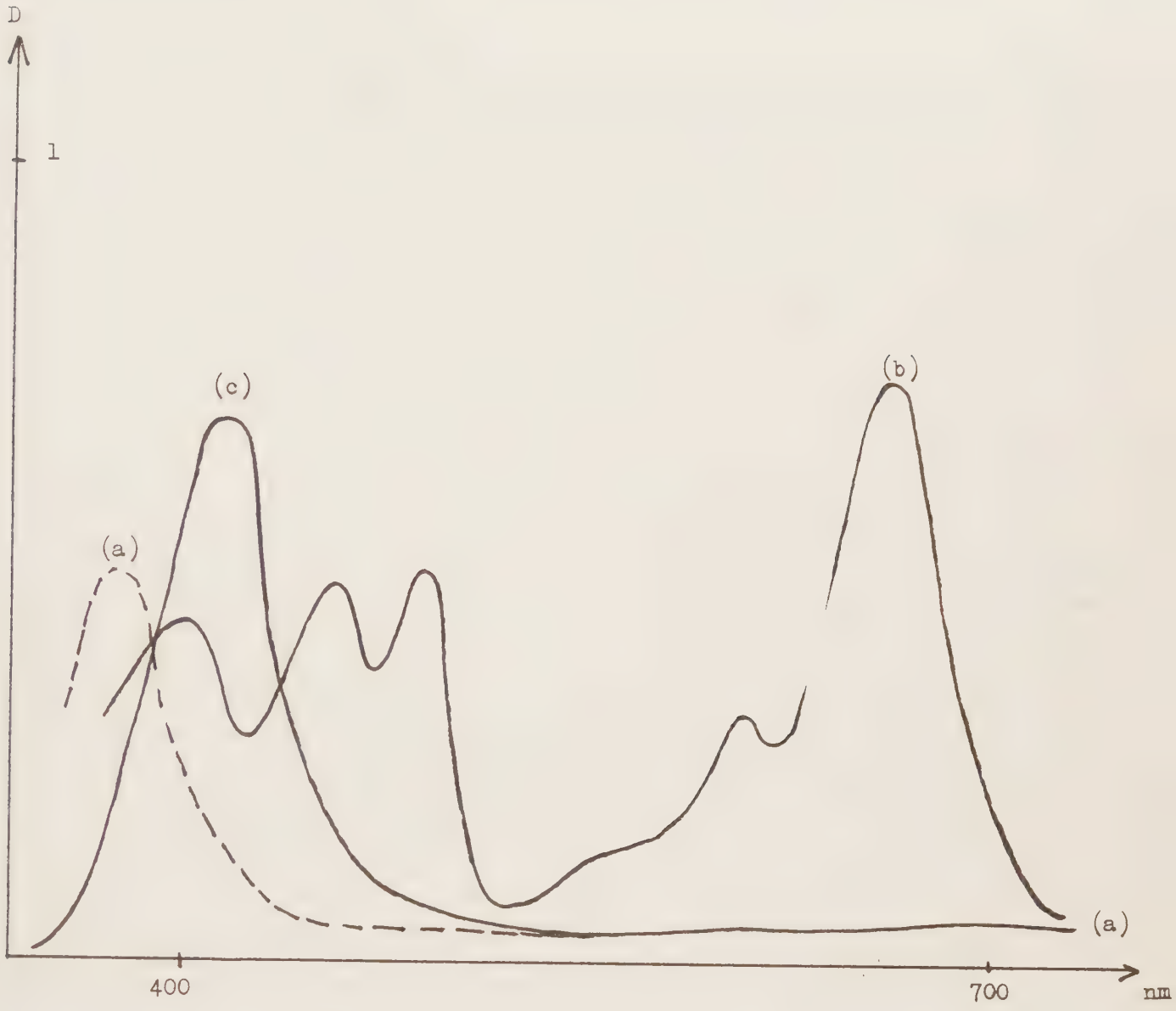


Figure 25 - Déformation du spectre visible de PMP au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé.

a - PMP en solution 10^{-4} M/l dans l'acétonitrile

b - Après passage de 1 F/Mole $PH^{\bullet +}$

c - Après passage de 2 F/Mole P^{+}

2 - Oxydation électrochimique au niveau de la seconde vague

Après l'étude au niveau de la première vague, nous avons effectué une électrolyse au niveau de la seconde vague, c'est-à-dire à 1,2 V/Ag - Ag^+ et suivi la déformation de la courbe intensité potentiel au cours de cette électrolyse. (figure 24).

Pour une consommation d'électricité correspondant à 1 F/Mole la première vague a disparu et, il apparait en réduction la vague de potentiel de demi vague $E_{1/2}$ = 0,32 V/Ag - Ag^+, vague due à la réduction de $PH^{\cdot +}$ comme nous l'avons vu au cours de l'étude de la première vague, alors que subsiste la seconde vague. Pour une consommation d'électricité correspondant à 2 F/Mole la seconde vague a totalement disparu et la vague en réduction de $E_{1/2}$ = 0,32 V/Ag - Ag^+ est remplacée par deux vagues de potentiels de demi vagues respectifs :

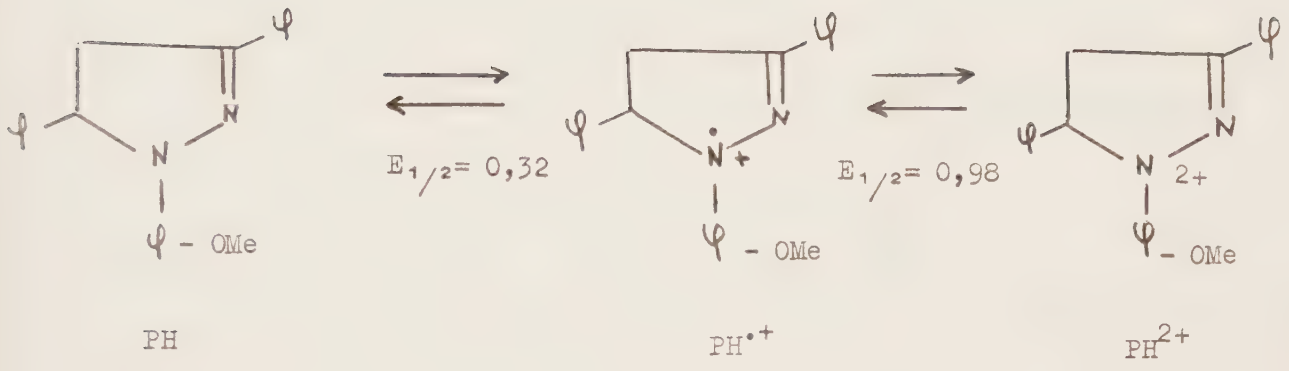
$$E^1_{1/2} = 0,42/Ag - Ag^+$$

(figure 26 courbe c)

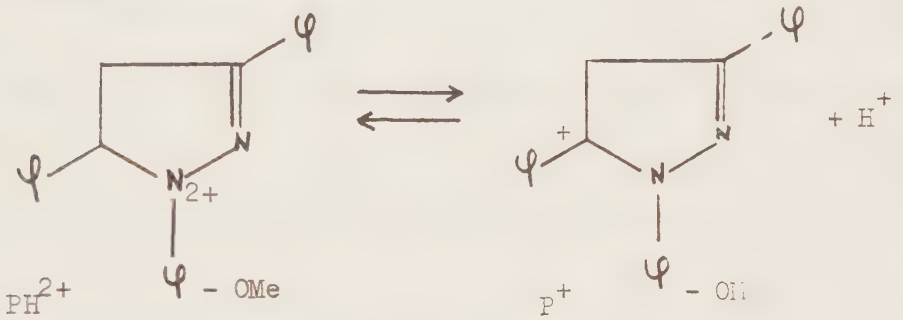
$$E^2_{1/2} = 0,27/Ag - Ag^+$$

Interprétation

Nous avons vu qu'au niveau de la première vague, la PMP s'oxydait en radical cation. Si l'on oxyde au niveau de la seconde vague, c'est le radical cation formé qui va alors s'oxyder. Le mécanisme réactionnel serait alors :



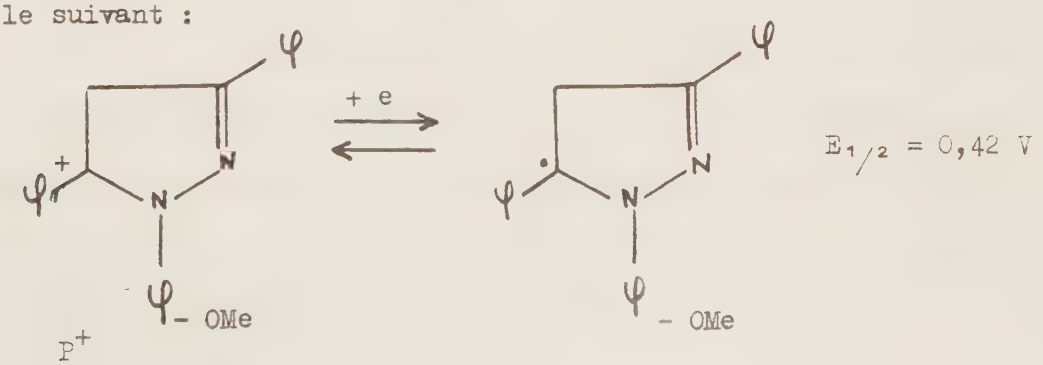
Le dication est instable et se déprotonne pour donner le mono cation suivant :



Les deux vagues obtenues à 0,42 et 0,27 V sont donc dues à la réduction de P^+.

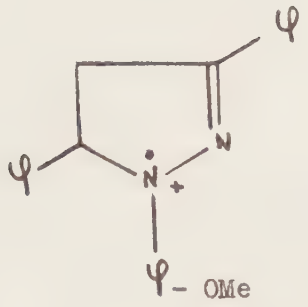
D'autre part, en traçant un spectre visible en fin d'oxydation, nous obtenons une bande d'absorption à 410 mn (figure 25 courbe c).

Le mécanisme proposé pour expliquer ces deux vagues successives est le suivant :

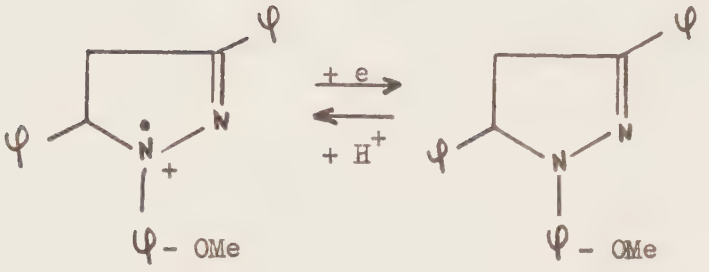


Le milieu est acide puisque P^+ se forme à partir de PH^{2+} par perte d'un proton. Le radical neutre formé ($P^\bullet$) se protonne donc pour

donner :



qui à son tour pourra se réduire suivant



$E_{1/2}$ = 0,27 V

Pour confirmer ce mécanisme de réduction du mono cation P^+, il nous suffit de supprimer les protons en ajoutant une base telle que $NaHCO_3$. En effet, en milieu basique, le mono cation P^+ doit alors seulement se réduire en radical neutre $P^\cdot$ et ne plus passer alors par le stade $PH^{\cdot +}$ qui ne peut avoir lieu qu'en milieu acide.

La réduction de P^+ se fera alors en une seule étape et ne présentera qu'une seule vague. C'est effectivement ce que l'on observe. En effet, en présence de $NaHCO_3$, il ne subsiste qu'une seule vague de réduction (figure 26 courbe d) ayant un potentiel de demi vague $E_{1/2}$ = 0,07 V parce que $NaHCO_3$ a éliminé les ions H^+ de la solution.

Si l'on effectue une étude en voltamétrie cyclique au niveau de cette vague de réduction de P^+ en présence de $NaHCO_3$, nous obtenons un pic en réduction à un potentiel de 0,1 V/Ag - Ag^+. Au balayage retour, il apparaît un pic anodique de hauteur sensiblement égale à celle du pic cathodique et dû à l'oxydation du radical neutre obtenu par réduction de P^+ suivant le mécanisme :

$$P^+ + e \rightleftharpoons P^\cdot$$

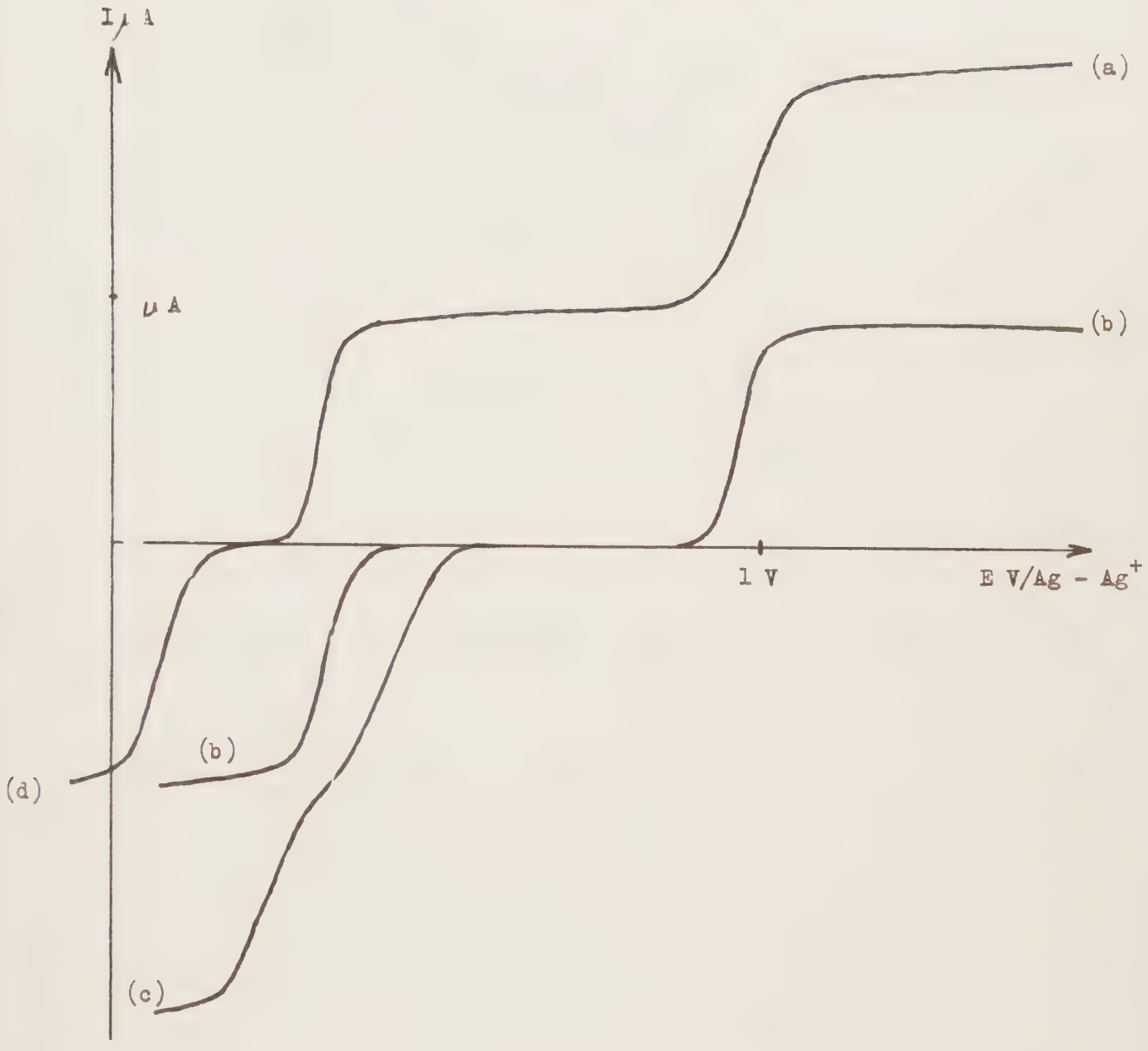


Figure 26 - Evolutio. ies courbes i = f (E) au cours d'une oxydation de PMP à otentiel contrôlé.

a - solution 10^{-3} M · PMP

b - Après passage de F/mole au cours d'une oxydation à 0,6 V ou 1,2 V

c - Après passage de 2 F/mole au cours d'une oxydation à 1,2 V

d - Après avoir ajouté Na HCO_3 à la solution C.

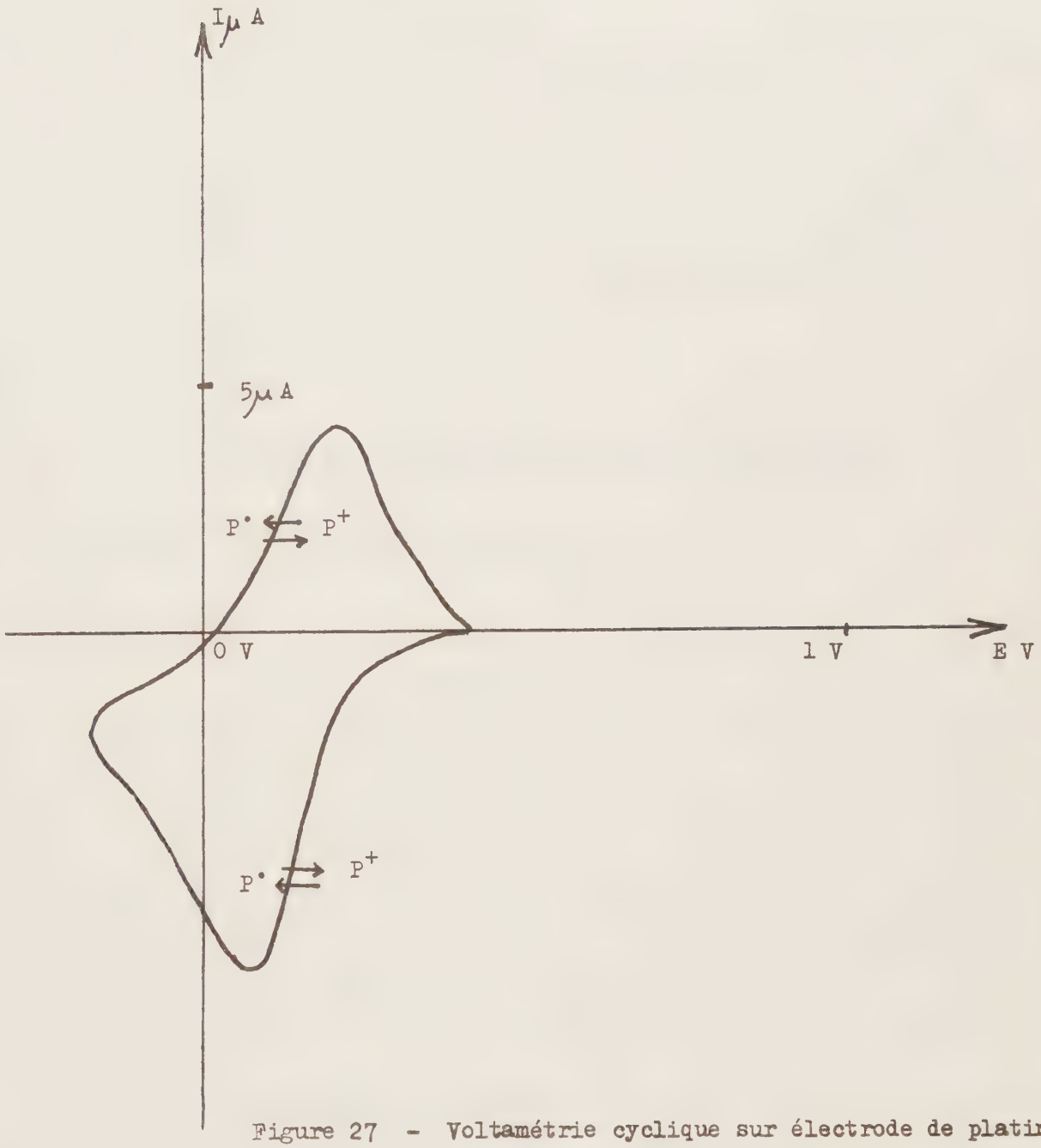


Figure 27 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution de P^+ en milieu $Na\,HCO_3$

Vitesse de balayage 10 V/mn

Domaine de balayage 0,4 V ⟶ - 0,2 V

Pour confirmer la formation du radical P° lors de la réduction du cation P^+, nous avons alors réduit P^+ en présence de Na HCO_3 à 0 V/Ag - Ag^+ dans la cavité d'un spectromètre RPE. Nous avons obtenu un spectre de RPE totalement différent de celui du radical $PH^{\circ T}$, ce qui nous laisse supposer qu'en milieu basique, le cation P^+ se réduit bien en radical neutre P°.

III - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE PMP EN MILIEU BASIQUE

1 - Courbe intensité potentiel

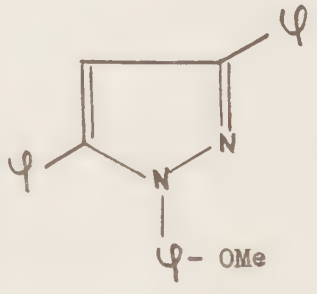
Lorsque l'on passe en milieu basique, par exemple en présence de pyridine 3×10^{-3}M, nous n'avons aucune modification de la courbe intensité potentiel de PMP. Par contre, si nous effectuons une électrolyse à potentiel contrôlé E = 0,8 V/Ag - Ag^+, nous avons disparition totale de la vague de PMP pour une quantité d'électricité correspondant à 2 F par mole. En fin d'oxydation, il subsiste une vague ayant un potentiel de demi vague E 1/2 = 1,16 V/Ag - Ag^+.

2 - Voltamétrie cyclique

Une étude en voltamétrie cyclique, à une vitesse de balayage de 10 V/mn entre 0 et 0,8 V nous donne un pic aller analogue à celui obtenu en milieu neutre ; par contre la valeur du courant du pic de réduction a diminué de 80%. Ceci est dû au fait qu'en milieu basique, le radical cation est instable et se déprotonne pour donner le radical neutre P°.

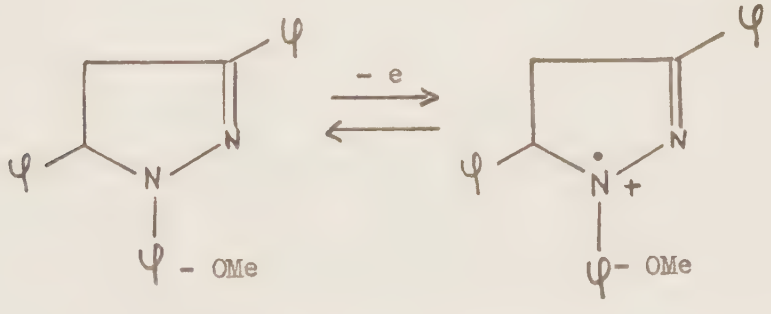
3 - Oxydation préparative

Pour mettre en évidence le produit formé au cours de l'oxydation en milieu basique, nous avons donc effectué une oxydation préparative en prenant 500 mg de PMP et en nous plaçant à un potentiel de 0,8 V/Ag - Ag^+. Comme nous l'avons vu précédemment, la quantité d'électricité consommée correspond à 2 F/Mole de PMP alors que la transformée logarithmique et l'étude en voltamétrie cyclique sont caractéristiques d'un phénomène correspondant à 1 F/Mole. Le produit obtenu après purification est le pyrazole suivant :

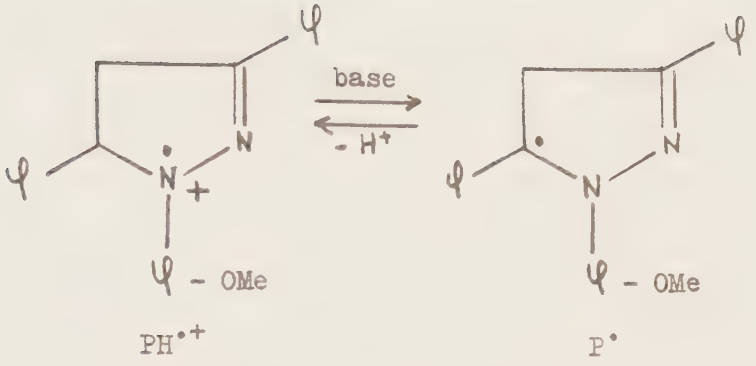


dont la structure a été mise en évidence par IR, RMN et micro analyse.

Pour expliquer le mécanisme de formation de ce pyrazole, nous avons proposé un mécanisme voisin de celui retenu pour l'oxydation de TEHP en milieu carbonate c'est-à-dire :

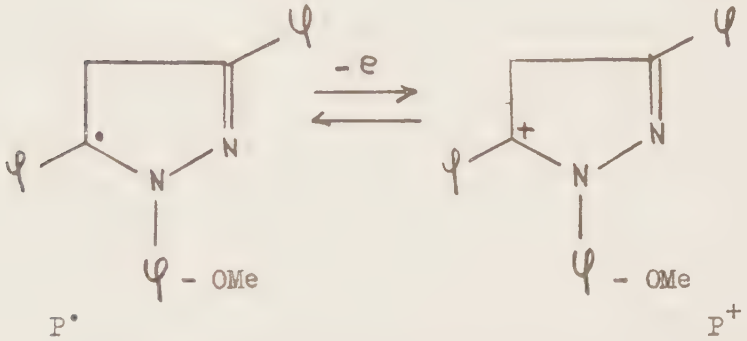


Nous sommes en milieu basique (CO_3Na_2 au pyridine). Nous avons donc possibilité de déprotonation du radical cation $PH^{\bullet +}$ et formation d'un radical neutre :



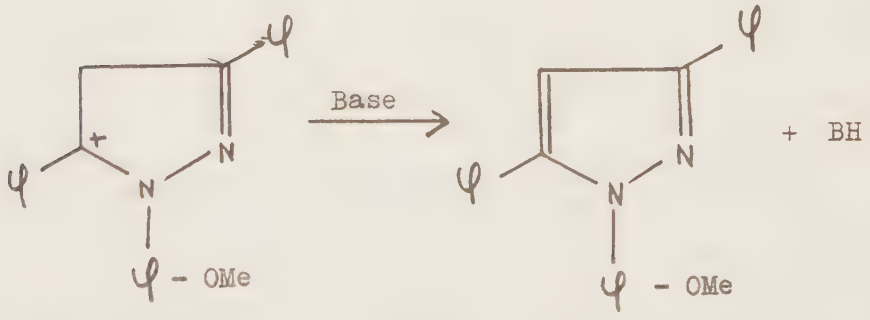
$PH^{\bullet +}$ $P^{\bullet}$

Le radical neutre $P^{\bullet}$ peut alors s'oxyder suivant :



$P^{\bullet}$ P^{+}

En milieu basique, le cation P^{+} est instable. Il se déprotonne et l'on obtient le pyrazole suivant :



En conclusion, nous voyons que la PMP nous a permis de mettre en évidence de nombreuses espèces intermédiaires de réaction telles que $PH^{\bullet +}$, $P^{\bullet}$ et P^{+} .

CHAPITRE VI

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA (PARA NITRO PHENYL 1) DIPHENYL 3,5 Δ_2 PYRAZOLINE

LA (PARA NITRO PHENYL 1) DIPHENYL 3,5 Δ_2 PYRAZOLINE (PNP)

Introduction

Nous avons vu précédemment que la PMP s'oxydait au niveau de la première vague pour donner un radical cation stable. Nous sommes donc passés à une pyrazoline toujours substituée en para du phényl de l'azote mais par un groupe nitro afin d'obtenir un radical moins stable et de voir son évolution.

I - VOLTAMPEROMETRIE ET VOLTAMETRIE CYCLIQUE

Courbe voltampérométrique

Au sein de l'acétonitrile neutre non tamponné 10^{-1} M en perchlorate de lithium, la (para nitro phényl 1) diphényl 3,5 Δ_2 pyrazoline (PNP) en solution 10^{-3} M présente une courbe intensité potentiel (figure 30) formée de deux vagues d'oxydation, la première qui est bien définie à un potentiel de demi vague $E_{1/2}$ = 0,845 V/Ag - Ag^+, la seconde vague à un potentiel de demi vague mal défini et voisin de 1,52 V/Ag - Ag^+.

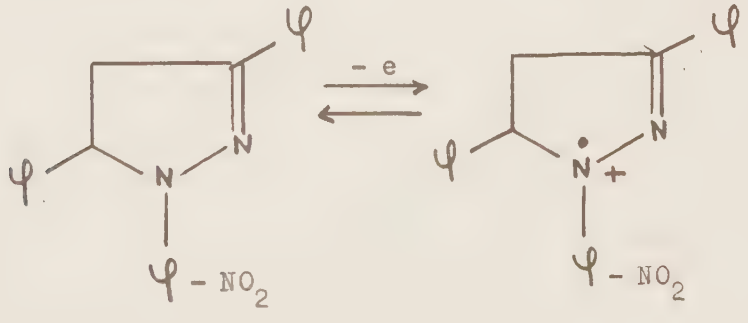
La première de ces vagues possède les caractèristiques d'une réaction électrochimique rapide uniquement contrôlé par la diffusion de l'espèce oxydable. La valeur du courant limite est légèrement supérieure à celle d'une vague correspondant à l'échange d'un électron pour une substance de coefficient de diffusion voisin. Le courant limite est proportionnel à la concentration en PNP et satisfait au critère de LEVICH.

La transformée logarithmique de la première vague est une droite de pente 63 mV par unité de logarithme et par conséquent caractéristique d'un transfert de charge mono électronique rapide.

Voltamétrie cyclique

Si le balayage est effectué entre 0,4 et 1,2 V, en milieu neutre à une vitesse de 60 V par minute:

Au balayage aller, le pic anodique se situe à un potentiel de 0,82 V/Ag - Ag^+. Au balayage retour, il apparaît un pic cathodique de hauteur sensiblement égale à celle du pic anodique (figure 28). La différence de potentiel qui sépare les pics anodiques et cathodiques est de 80 mn V ce qui semble confirmer les résultats obtenus dans l'étude voltampérométrique c'est-à-dire que l'on a affaire à un transfert de charge mono électronique rapide :



PNP $PNP^{\bullet+}$

Lorsque la vitesse de balayage est de 10 V par minute, nous obtenons un résultat différent. En effet, au premier balayage aller, nous obtenons toujours un seul pic anodique, par contre, au balayage retour nous obtenons deux pics successifs. Au deuxième balayage, nous obtenons un épaulement juste avant le pic anodique précédemment rencontré. (figure 29).

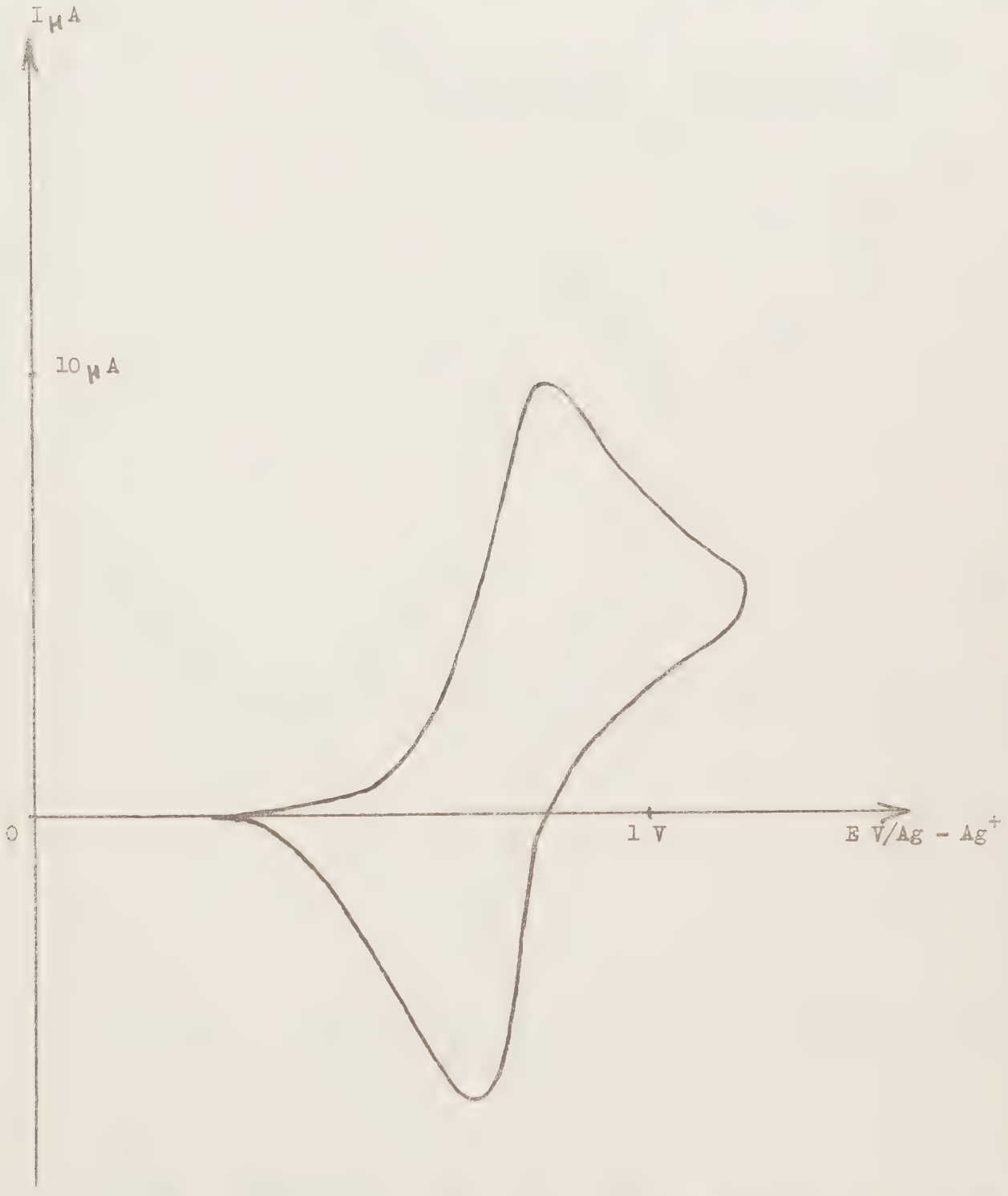


Figure 28 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution 10^{-3} M de PNP dans l'acétonitrile

vitesse de balayage 60 V/mn

Domaine de balayage 0,4 ⟶ 1,2 V/Ag - Ag^+

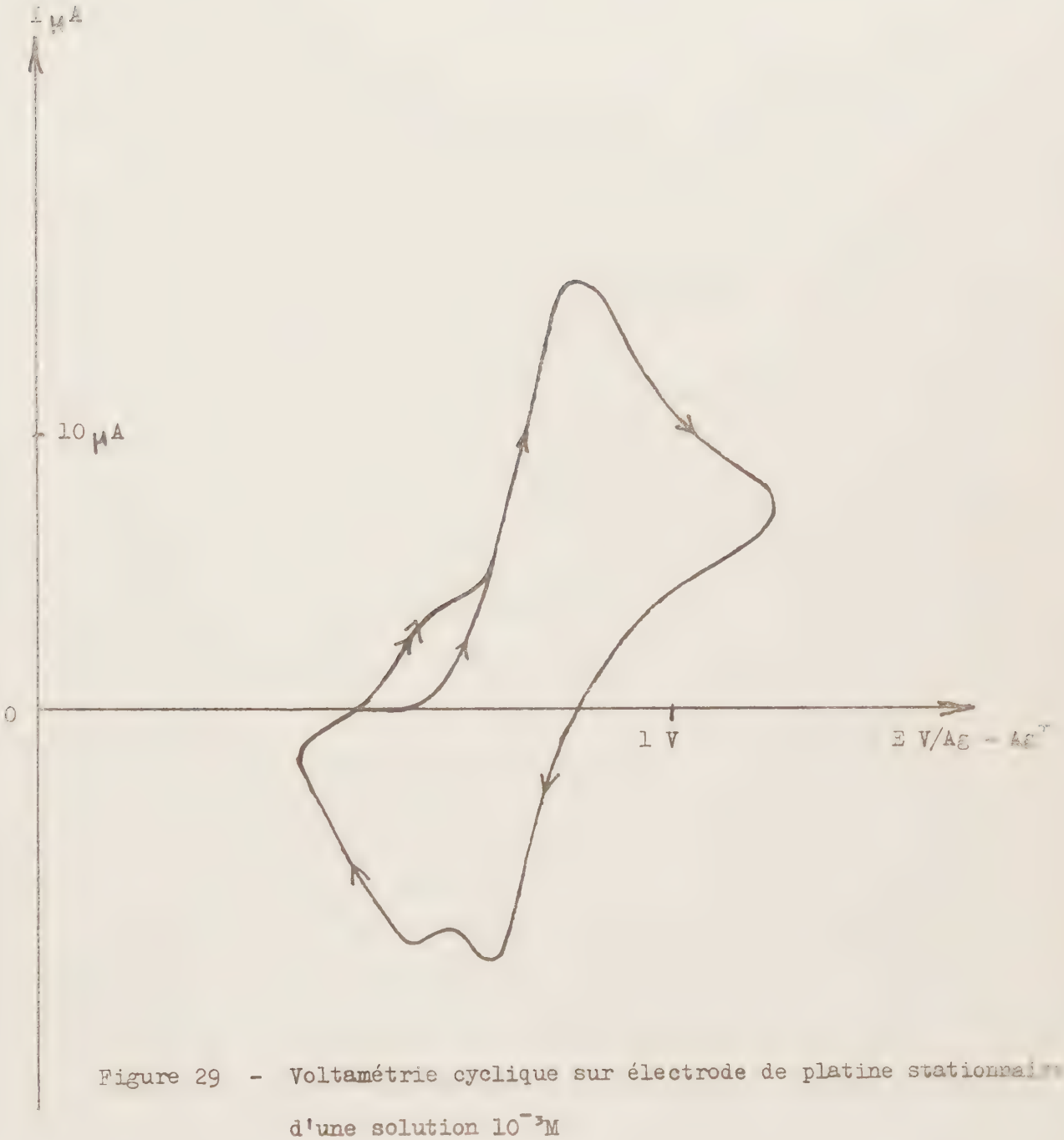


Figure 29 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution 10^{-3}M

Vitesse de balayage 10 V/mn

Domaine de balayage 0,4 ⟶ 1,2 V/Ag - Ag^+

⟶ premier balayage

⟶⟶ deuxième balayage

II - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE PNP

L'électrolyse est effectuée à un potentiel de 1 volt par rapport au couple Ag - Ag^+. La quantité d'électricité nécessaire correspondant à 1,9 faradays par mole de PNP ce qui est en désaccord avec les résultats de Van F. PRAGST et B SIEFKRE qui obtiennent 1,6[illegible] faradays par mole. Au cours de l'électrolyse, il se développe une couleur verte. Un spectre visible de cette solution permet de mettre en évidence le radical intermédiaire $PNP^{\bullet +}$. En effet, au cours de l'électrolyse effectuée dans la cavité d'un spectrophotomètre U.V., on voit apparaître un pic à 665 nm. En fin d'oxydation, le pic à 665 nm a totalement disparu. Nous voyons donc que l'oxydation de PNP est différente de celle de PMP. En effet, on obtient bien un radical cation $PNP^{\bullet +}$ du même genre que $PO^{\bullet +}$ mais $PNP^{\bullet +}$ est instable. Il évolue en solution pour donner un produit qui s'oxyde à son tour, ce qui explique que si les études analytiques nous montrent que la courbe intensité potentiel est caractéristique d'un phénomène à un électron, donnant un radical cation ayant une durée de vie suffisante pour être détecté, globalement on obtient au cours d'une électrolyse une quantité d'électricité correspondant à deux faradays par mole.

Oxydation préparative

Pour mettre en évidence l'évolution du radical cation $PNP^{\bullet +}$, nous avons effectué une oxydation préparative en prenant 500 mg de PNP et en nous plaçant à un potentiel de 1 volt par rapport à Ag - Ag^+ ,

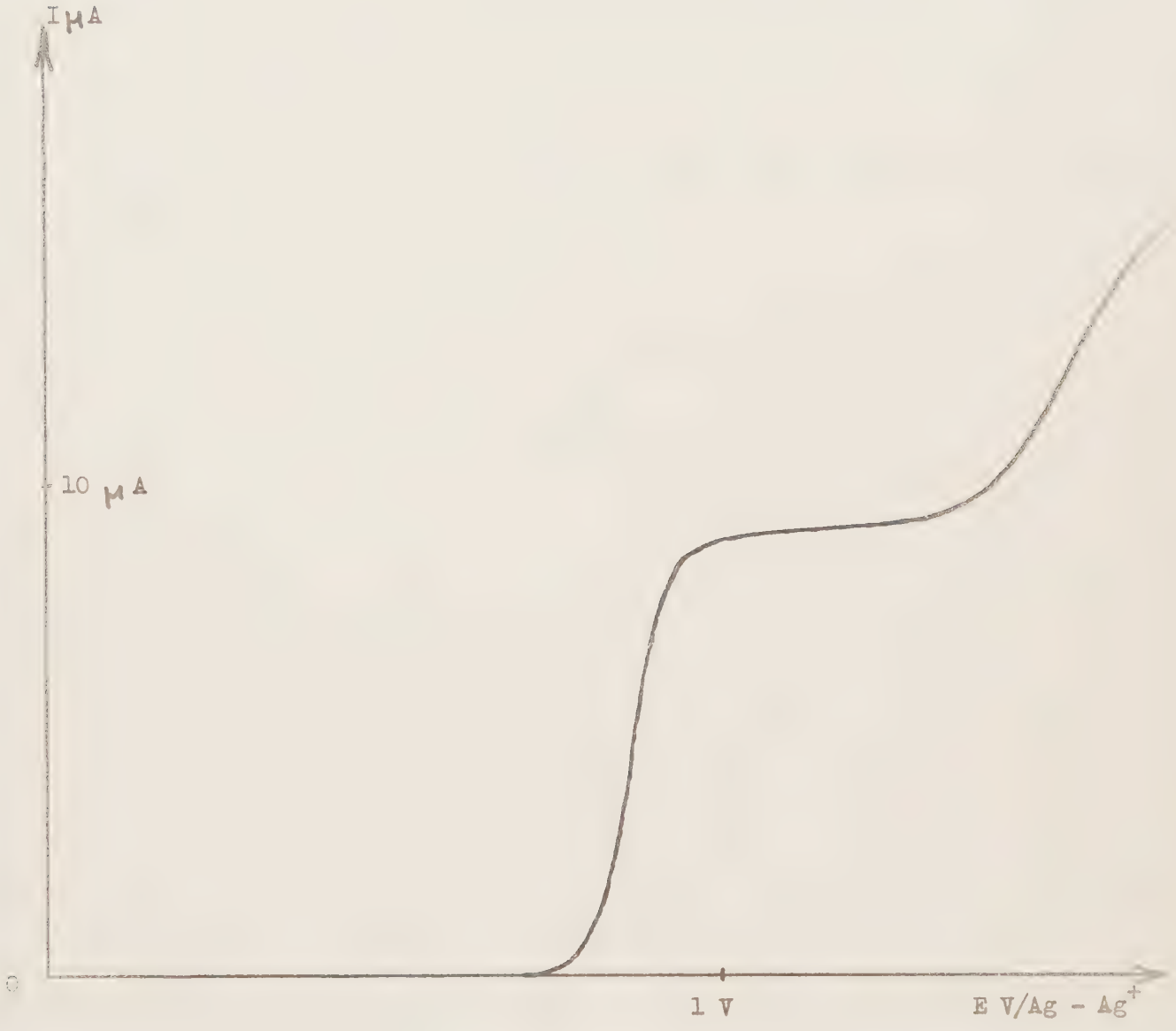
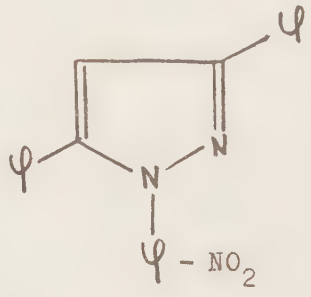


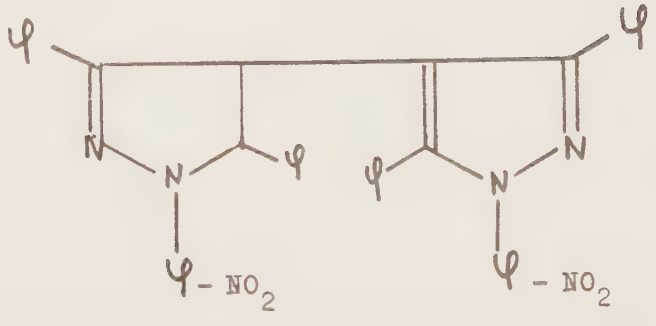
Figure 30 - Courbe i = f (E) d'une solution de PNP 10^{-3}M dans l'acétonitrile

nous obtenons après extraction et chromatographie deux produits dont les structures ont été déterminées par analyse, RMN, IR et spectrométrie de masse.

Il s'agit du pyrazole analogue à celui obtenu par F. PRAGST (27) obtenu avec un rendement de 40%,



et du produit suivant :



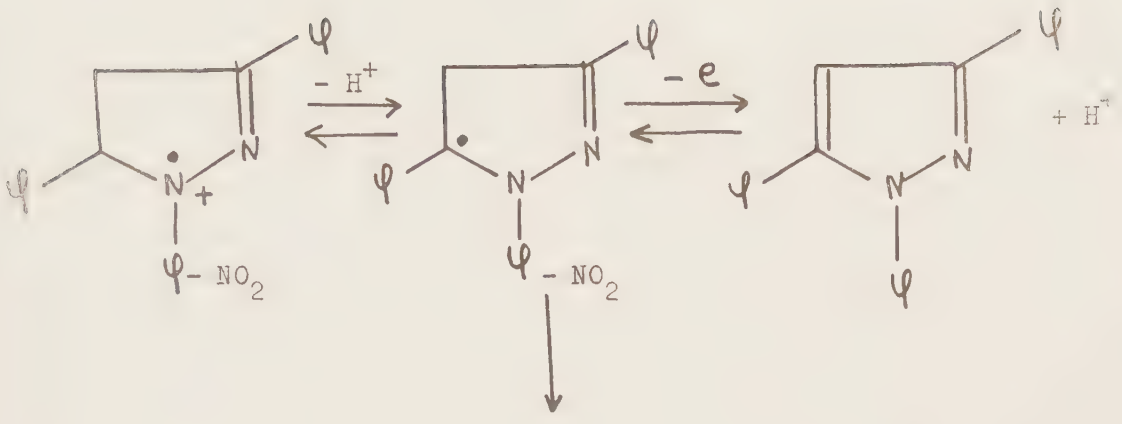
obtenu avec un rendement de 30%.

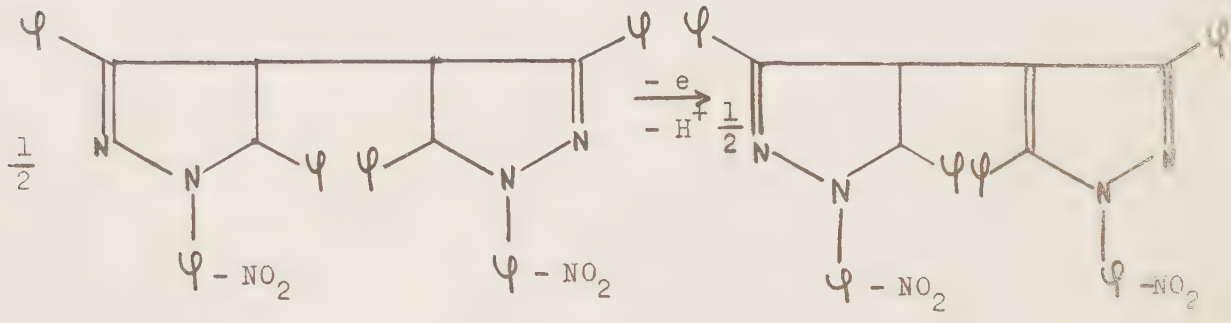
Pour expliquer la formation de ces deux produits, nous avons proposé le mécanisme suivant :

Le PNP s'oxyde tout d'abord en radical cation

$$PNP \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} PNP^{\cdot +}$$

ce radical cation va alors évoluer de deux façons différentes dans la solution :





Si comme pour la PMP, le premier stade de l'oxydation de la PNP est un radical cation, ce radical qui a pu être mis en évidence n'est pas stable en solution, il évolue de deux façon soit en se dimérisant soit en s'oxydant en pyrazole correspondant comme nous avions pu l'obtenir des pyrazolines précédentes en passant en milieu basique.

CHAPITRE VII

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA

(N METHYL) PARA [illegible]

Δ_2 PYRAZOLINE

LA N METHYL 3,5 PARA METHOXY DIPHENYL Δ2 PYRAZOLINE

Introduction

Pour compléter l'étude électrochimique que nous avions entreprise sur les pyrazolines, nous avons voulu après avoir étudié les pyrazolines substituées sur l'azote par un groupement aromatique aborder une pyrazoline substituée sur l'azote par un groupement méthyl afin de comparer avec les résultats précédents.

I - VOLTAMPEROMETRIE ET OXYDATION A POTENTIEL CONTROLE EN MILIEU NEUTRE NON TAMPONNE

En solution 2 x 10^{-3} M dans l'acétonitrile en présence de perchlorate de lithium 10^{-1} M, la N méthyl 3, 5 para méthoxy diphényl Δ2 pyrazoline (NMP) présente sur électrode de platine tournante une vague à 0,39 V/Ag - Ag^+ 10^{-2} (figure 30 courbe 1) et une autre de faible intensité (le quart de la première) et de potentiel de demi vague $E_{1/2}$ = 0,96 V/Ag - Ag^+ 10^{-2}M (figure 30 courbe 1).

La transformée logarithmique $E = f\left(\log \frac{i}{i_l - i}\right)$ de la première vague se compose de deux droites l'une de pente 0,06 V par unité de logarithme et la seconde de pente 0,105 V/unité de logarithme.

La valeur du courant limite est de l'ordre de celle d'une vague correspondant à l'échange d'un électron pour une molécule de coefficient de diffusion voisin ; elle est proportionnelle à la concentration en NMP et satisfait au critère de LEVICH.

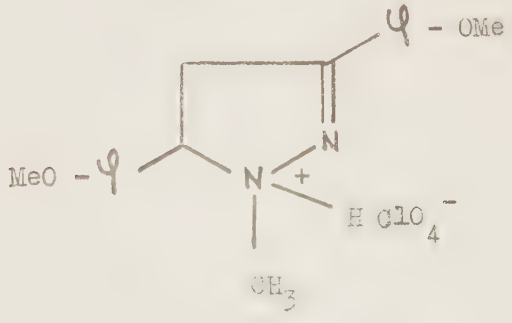
Une oxydation à potentiel contrôlé de 0,6 V/Ag - Ag^+ sur le palier de la première vague a été effectuée sur une électrode de platine de grande surface. On note au niveau de l'électrode une coloration verte qui disparaît aussitôt dans la solution, il semble donc qu'il se forme une espèce instable sur laquelle nous reviendrons au cours de l'étude en voltamétrie cyclique.

Après une oxydation complète présentant une coulométrie légèrement inférieure à 1 F par mole de NMP, la solution offre sur électrode de platine une seule vague d'oxydation mal définie qui débute vers 1,7 V se termine vers 1,6 V et ensuite chute rapidement (figure 31 courbe 2). Cette vague doit être attribuée en partie à l'acide conjugué de NMP dont la réduction des protons s'observe dans le domaine cathodique.

Effectivement, l'addition d'une base telle que le carbonate de sodium anhydre fait réapparaître dans la solution de la NMP ainsi qu'une vague plus importante que la vague initiale à 0,96 V/Ag - Ag^+ que nous avons attribuée au produit d'oxydation de NMP sur lequel nous reviendrons plus loin.

II - ETUDE EN MILIEU ACIDE

En milieu acide perchlorique, la NMP perd son électroactivité à 0,39 V par protonation pour donner l'acide conjugué :



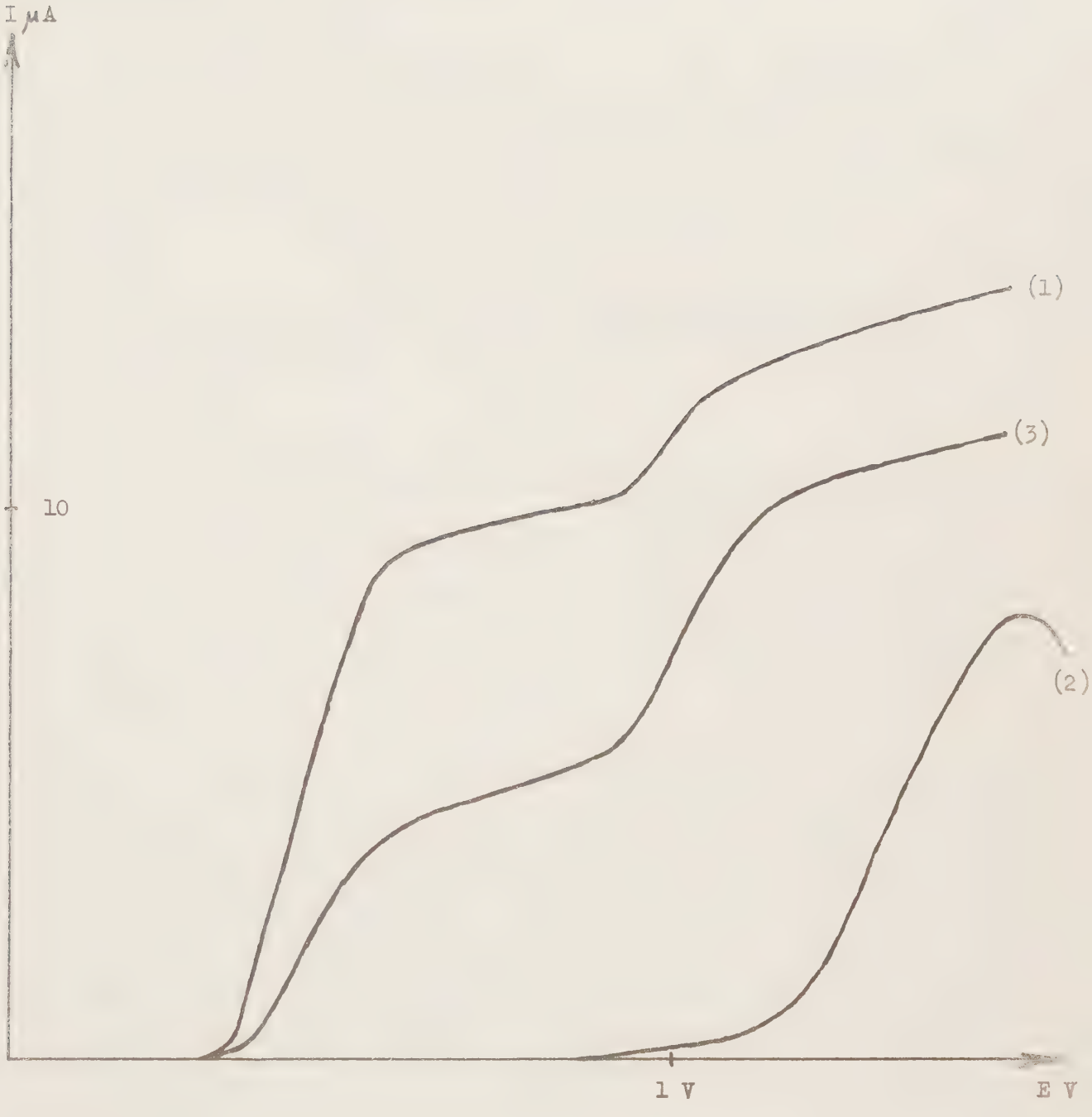


Figure 31 - Déformation des courbes i = f (E) au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé.

(1) NMP en solution 2 x 10^{-3}M dans l'acétonitrile

(2) Après passage de 1 F/Mole de NMP

(3) Après addition de CO_3Na_2

Il apparaît alors en oxydation à partir de 1,3 V une seule vague mal définie analogue à celle obtenue en fin d'oxydation de NMP en milieu neutre (figure 30 courbe 2).

III - VOLTAMPEROMETRIE ET OXYDATION A POTENTIEL CONTROLE EN MILIEU BASIQUE

En milieu pyridinique en excès, la vague que présente la NMP à 0,39 V/Ag - Ag^+ augmente d'environ un quart alors que la vague à 0,96 V/Ag - Ag^+ elle augmente considérablement et devient sensiblement égale à la première vague (figure 31 courbe 2). Ce phénomène sera expliqué plus loin.

Une oxydation à potentiel contrôlé effectuée sur le palier de la première vague de NMP 10^{-3}M soit à 0,6 V, soit en présence de carbonate insoluble, soit en présence de pyridine 3 x 10^{-3}M conduit à une quantité d'électricité correspondant à une consommation de 1,7 F par mole de NMP. La courbe obtenue en fin d'oxydation en milieu pyridine (figure 32 courbe 3) présente en oxydation une vague de $E_{1/2}$ = 0,96 V/Ag - Ag^+ et en réduction une vague correspondant à la décharge des protons complexés par la pyridine.

IV - VOLTAMETRIE CYCLIQUE

Nous avons fait une étude en voltamétrie cyclique au niveau de la première vagu

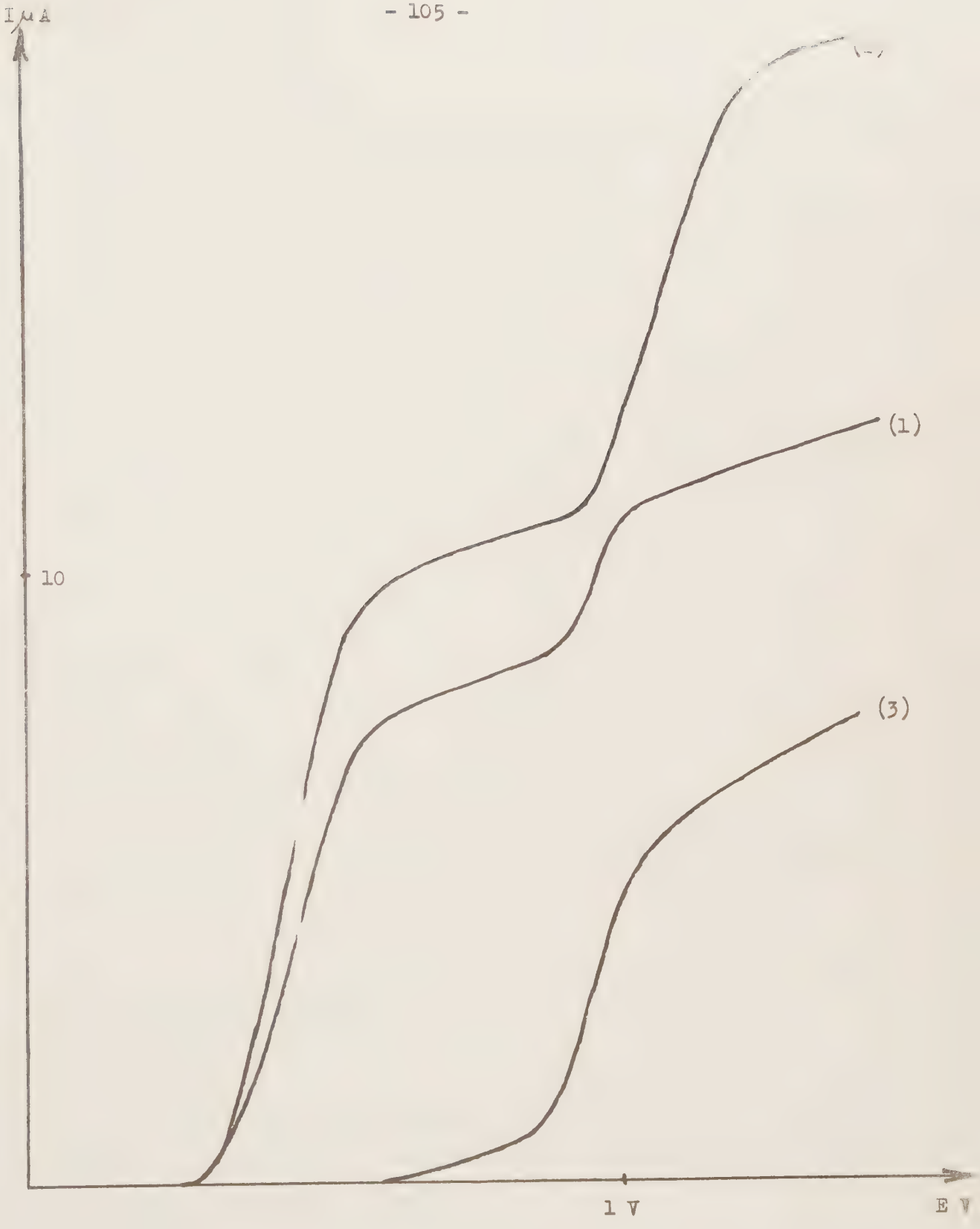


Figure 32 .- Etude en milieu basique

1 - NMP en solution 10^{-3}M dans CH_3CN

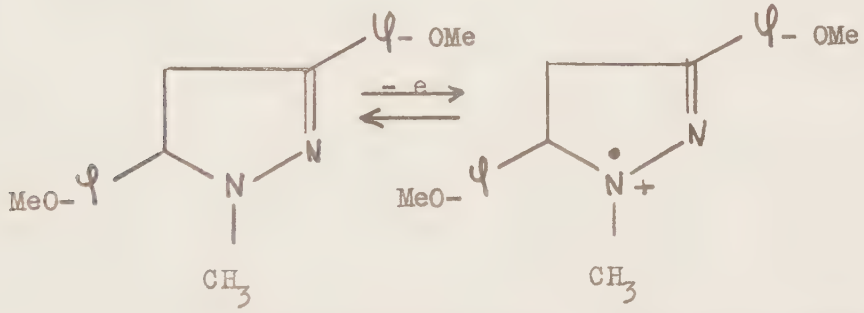
2 - + pyridine en solution 3×10^{-3}

3 - en fin d'oxydation à 0,6 V après passage de 1,7 F par mole de NMP en présence de pyridine

En milieu neutre, le balayage est effectué à 20 V/minute entre 0,16 et 0,66 V/Ag - Ag^+ 10^{-2} M (figure 33).

Au balayage aller, le pic anodique se situe à un potentiel de 0,46 V/Ag - Ag^+, au balayage retour, il apparaît un pic cathodique de hauteur inférieure à celle du pic anodique. La différence de potentiel qui sépare les pics anodique et cathodique est de l'ordre de 80 mV.

Ces résultats de voltamétrie cyclique nous laisse supposer que le premier stade de la réaction électrochimique d'oxydation est mono électronique et correspond au mécanisme suivant :

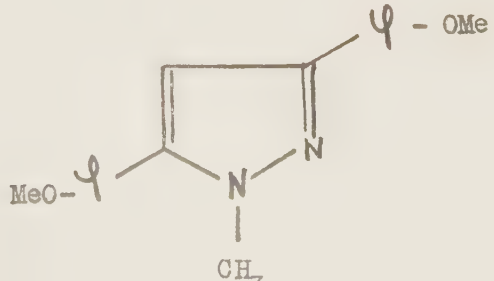


c'est-à-dire perte d'un électron pour donner le radical cation, réaction analogue au premier stade de l'oxydation des pyrazolines précédemment étudiées.

V - OXYDATION PREPARATIVE

Nous avons oxydé 2 x 10^{-3}M de NMP à 0,6 V Ag - Ag^+ en remplaçant la micro électrode de platine par une électrode de grande surface en présence de 10^{-3} M de pyridine.

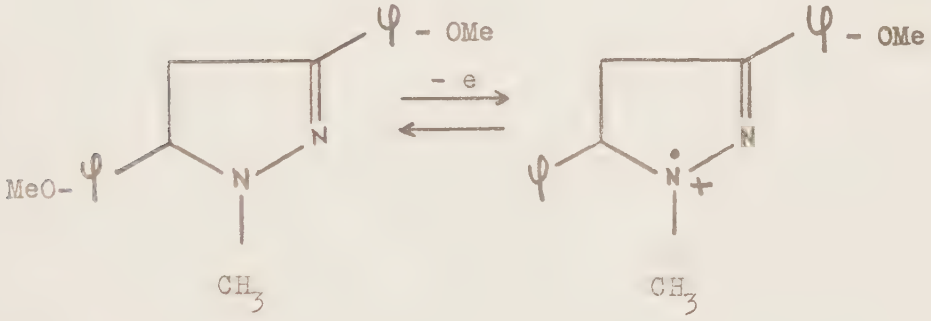
En fin d'oxydation, nous avons pu isoler un produit blanc qui n'est autre que le pyrazole suivant :



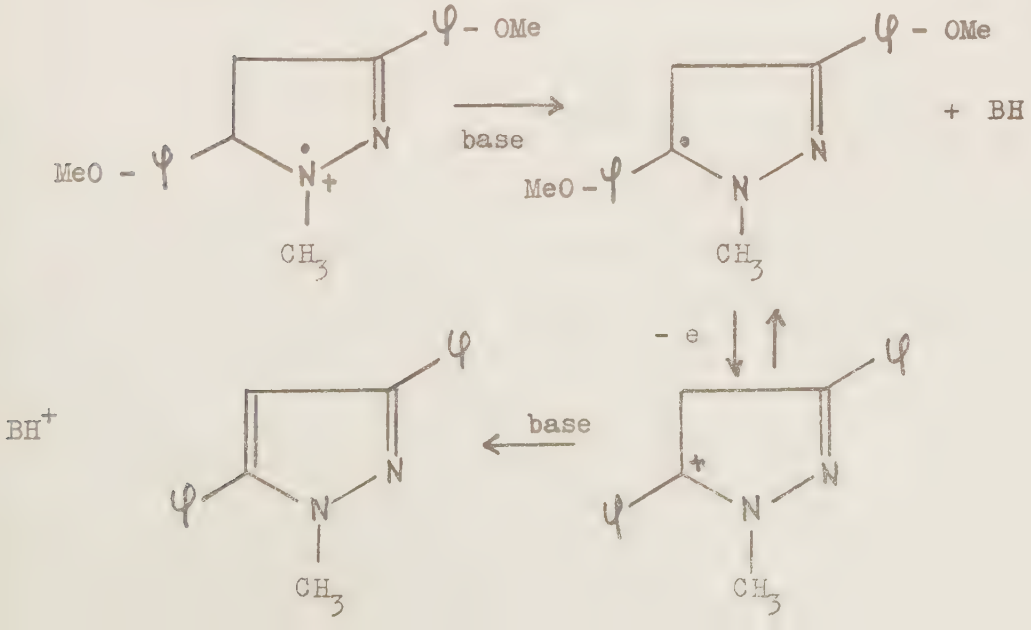
caractérisé par son analyse, son spectre infra rouge et son spectre de RMN. Sa masse molaire a été déterminée par son spectre de masse.

VI - INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble de ces résultats nous permet de penser que le mécanisme de formation du pyrazole par oxydation électrochimique de NMP sur électrode de platine en milieu basique est analogue à celui rencontré précédemment pour expliquer l'oxydation de TEHP ou PMP en milieu carbonate de sodium c'est-à-dire :



Nous sommes en milieu basique (pyridine en excès) nous avons donc possibilité de déprotonation du radical cation et formation d'un radical neutre et oxydation de ce radical :



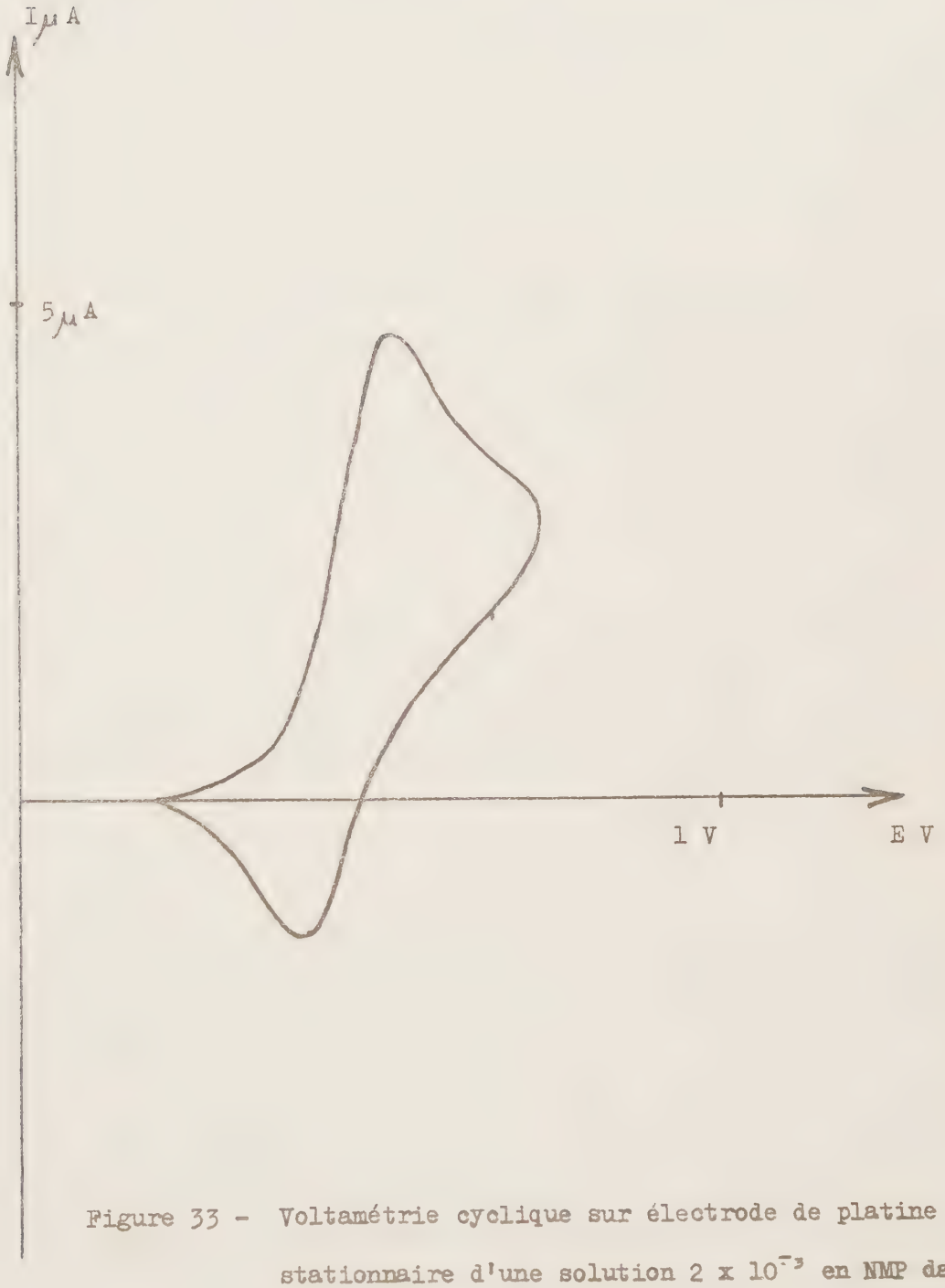


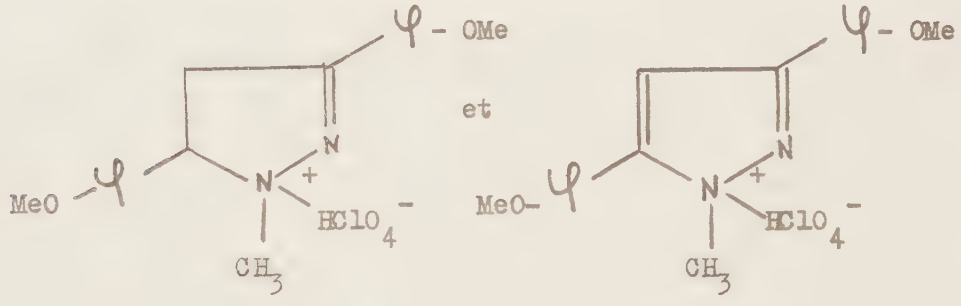
Figure 33 - Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution 2 x 10^{-3} en NMP dans l'acétonitrile.

Vitesse de balayage 20 V/minute

Domaine de balayage 0,16 ⟶ 0,66 V

Nous voyons que nous avons affaire à un phénomene à 2 F/mole alors que nous n'obtenons en coulométrie que 1,7 F/mole. On peut donc supposer qu'il se forme en même temps que le pyrazole des produits secondaires de dégradation du cycle que nous n'avons pas pu isoler, le pyrazole obtenu étant le produit principal (Rendement de l'ordre de 70%).

La coulométrie de 1 F/Mole obtenue en milieu neutre non tamponné s'explique par le fait que pour former le pyrazole, nous avons dégagement de protons et perte de l'électroactivité de NMP en milieu acide. Nous avons donc en solution en fin d'oxydation les deux acides suivants :



dont nous pouvons retrouver les vagues en ajoutant du carbonate en fin d'oxydation (figure 31 courbe 3).

Pour expliquer l'allure de la courbe intensité potentiel en milieu neutre, nous supposons que dans la couche de diffusion au niveau de l'électrode, nous avons formation du radical cation de NMP qui est assez stable, seulement une légère partie se déprotonne et s'oxyde en pyrazole dont nous voyons apparaître la vague à 0,96 V (figure 30 courbe 1). Ceci est confirmé par le fait que si nous passons en milieu pyridinique, nous avons une légère augmentation de la première vague du fait de la déprotonation de NMP et ensuite forte augmentation de la vague à 0,96 V (figure 31 courbe 2) dû au fait qu'en milieu basique le radical cation est instable et s'oxyde aussitôt totalement en pyrazole correspondant ($E_{1/2}$ = 0,96 V).

C O N C L U S I O N

Les méthodes électrochimiques modernes et l'emploi de solvants non aqueux appliqués à l'oxydation électrochimique de diverses hydrazones et pyrazolines, nous ont permis de bien comprendre leurs mécanismes d'oxydation et surtout de pouvoir caractériser un certain nombre d'intermédiaires.

Tout au cours de cette étude, nous avons rencontré l'importance du mécanisme E-Dim-E puisque deux hydrazones la BPDH et la BDH et une pyrazoline TEHP s'oxydent en milieu neutre suivant le même mécanisme

$$2AH \underset{}{\overset{-2e}{\rightleftharpoons}} 2AH^{\bullet+} \longrightarrow A-A + 2H^{+} \overset{-e}{\rightleftharpoons} A-A^{\bullet+} \overset{-e}{\rightleftharpoons} A=A^{2+}$$

Ce mécanisme peut être modifié en milieu basique puisque pour BDH, nous obtenons une substitution anodique et pour TEHP nous avons alors une deshydrogénation et passage au pyrazole.

Le milieu dans lequel nous travaillons est aussi très important puisque en milieu neutre pour la pyrazoline, nous obtenons des intermédiaires de réaction relativement stables alors qu'en présence de pyridine, nous oxydons directement les pyrazolines en pyrazoles correspondants.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

Appareillage

Le tracé des courbes intensité potentiel est obtenu à l'aide d'un montage potentiostatique à trois électrodes (31).

Le potentiel de l'électrode indicatrice est imposé par un potentiostat TACUSSEL PRT - 20 - 2.

Les courbes sont tracées sur l'enregistreur SEFRAM X Y' Luxytrace. Un moteur synchrone tournant à une vitesse constante de 250 mV mn^{-1} permet de faire varier le potentiel imposé par le potentiostat à l'électrode de travail.

Les électrolyses à potentiel contrôlé sont réalisées avec un panier de platine de grande surface et un potentiostat P.R.T. 20 ; la quantité de courant est mesurée avec l'intégrateur TACUSSEL I.G.5 placé en série dans le circuit de l'électrode auxiliaire. L'agitation est assuré par un agitateur magnétique.

Les électrolyses peuvent être interrompues momentanément afin de pouvoir suivre l'évolution des courbes voltampérométrique au cours de l'électrolyse.

Les courbes de voltamétrie cyclique sont obtenues sur électrode indicatrice stationnaire. Le balayage des potentiels s'effectue à l'aide d'un pilote GSTP 2 (TACUSSEL) entrainant un potentiostat PRT 20-2 à la vitesse choisie. Jusqu'à 15 V mn^{-1} les courbes sont enregistrées sur un enregistreur SEFRAM XY, pour des vitesses supérieures, le montage contient un amplificateur différentiel tacussel ADTP et les courbes sont enregistrées sur un oscilloscope à mémoire Tecktronix.

La rotoampérométrie sur électrode disque-anneau (50 - 51) a été réalisée au laboratoire d'électrochimie organique du C.E.N.G. de Grenoble ; l'appareillage utilisé est décrit par GENIES (52).

Les spectromètres utilisés sont les appareils suivants :

- Absorption visible - U.V. Beckmann DK_2 avec cellules de quartz de 1 mm d'épaisseur.
- Infra rouge - Leitz III G
- R.M.N. Varian 60
- Spectres R.P.E. - Varian type E_4

Cellules et électrodes

Les électrolyses suivies par voltampérométrie sont effectuées dans une cellule d'électrolyse METROHM E.A. 875-20 comportant une circulation d'azote permettant soit de désoxygéner la solution avant l'électrolyse soit de faire arriver l'azote à la surface du liquide pendant l'enregistrement des courbes intensité potentiel.

Lorsque les électrolyses sont suivies par spectroscopie ultraviolette ou visible, elles sont effectuées dans une cellule spéciale qui s'adapte sur une cuve à circulation fonctionnant grâce à un courant d'azote.

Lorsque l'on effectue des oxydations préparatives, on utilise une électrode de platine de grande surface (20 cm_2) et une cellule spécialement étudiée pour diminuer sa résistance (figure 34)

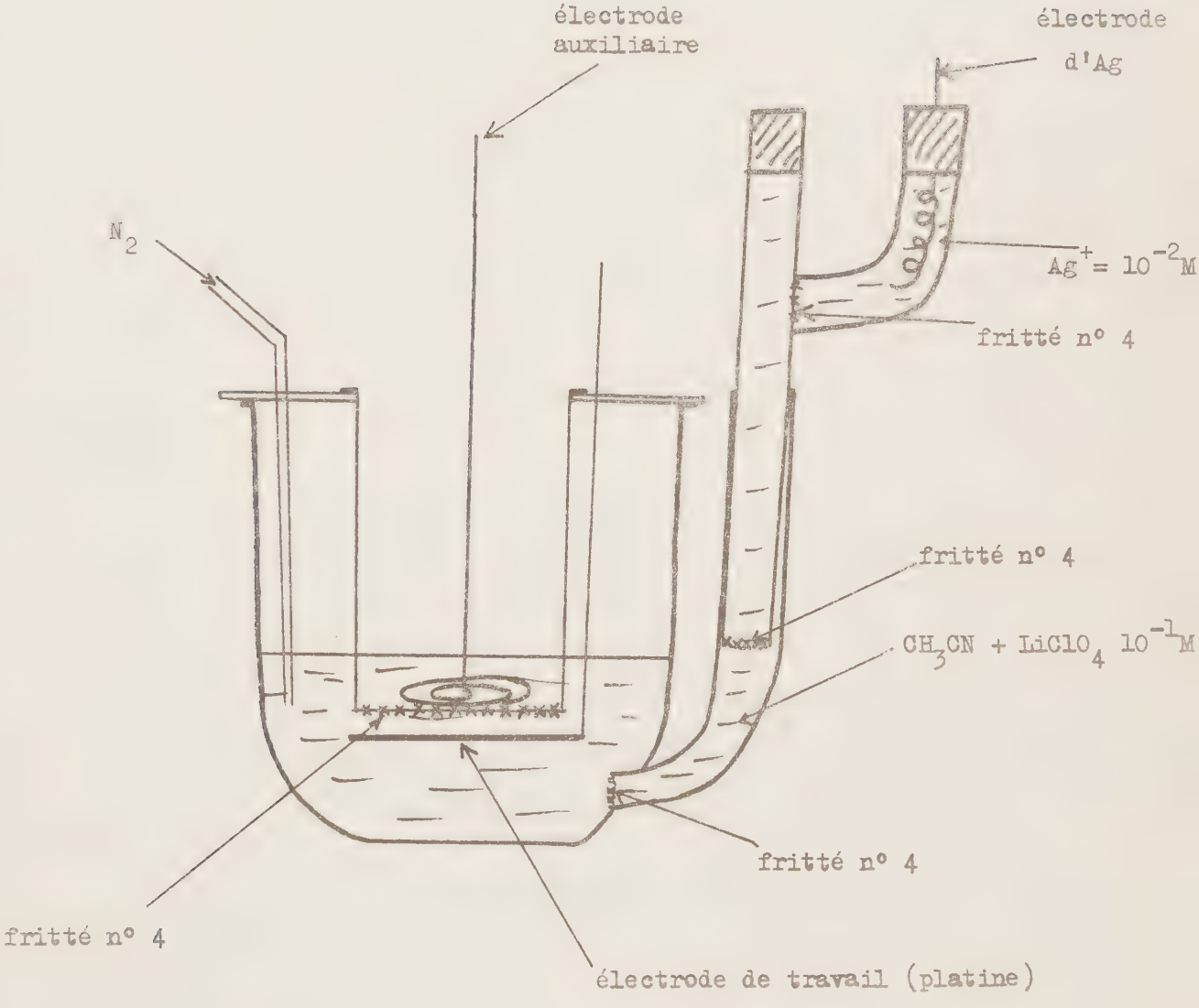


Figure 34 - Cellule utilisée en oxydation préparative

La réalisation des électrodes a été décrite par BILLON (2)
L'électrode de travail est une électrode de platine poli de 1 mm de diamètre tournant à 600 t mn^{-1} ; sa surface est régénérée par polissage sur du papier métallographique.

L'électrode de référence est une électrode Ag - Ag^{+} 10^{-2}M à remplissage d'acétonitrile. Elle est préparée par dissolution anodique d'un fil d'argent dans l'acétonitrile.

L'électrode auxiliaire est formée d'un fil de platine. Les compartiments de ces deux électrodes sont isolés de la solution d'électrolyse par un pont compris entre deux disques de verre fritté n° 4 (figure 34).

Solvant

Le solvant utilisé est de l'acétonitrile Carlo Erba R.P.E.
Absorption U.V. = D + 0,1 à 215 nm en cuve de 1 cm.

L'électrolyte indifférent est le perchlorate de lithium Fluka. Les solutions d'acétonitrile 0,1 M en perchlorate de lithium sont stockées sur sulfate de calcium préalablement passé à l'étuve à 250°C.

Le courant résiduel obtenu sur électrode de platine de 1 mm de diamètre tournant à 600 t mn^{-1} est de 1 μA à 2 V et de 0,5 μA à - 2,5 V.

La teneur en eau après un mois de stockage sur sulfate de calcium est de 10^{-3} M/l. (méthode de Karl Fischer)

Réactifs

La pyridine est de la pyridine prolabo R.P. distillée sous vide ; la lutidine 2,4 est le produit prolabo distillé sous vide

La triphénylphosphine est le produit Merck SCHUCHARDT

Le carbonate de sodium est du carbonate anhydre prolabo R.P.

L'acide perchlorique est de l'acide prolabo R.P. à 70% dans l'eau.

La diphénylguanidine est le produit Eastmann Kodak recristallisé dans l'alcool éthylique.

Le cyanure de tétraéthylammonium est préparé suivant la méthode décrite par O.V. WEBSTER (54).

Benzophénone hydrazone :

Préparée par action de l'hydrate d'hydrazine sur la benzophénone - Reflux de 3 h dans l'alcool éthylique, recristallisation dans l'éthanol.

point de fusion = 100°

Oxydation dans l'acétonitrile en milieu pyridine.

L'oxydation portait sur 500 mg de benzophénone hydrazone en présence de 500 µl de pyridine dans 50 ml de solvant. En fin d'oxydation, on évapore l'acétonitrile et on extrait par un mélange eau-éther de façon à séparer le perchlorate de lithium des produits organiques solubles dans l'éther.

Après avoir évaporé la phase organique, nous avons obtenu un produit jaune qui recristallisé dans l'alcool n'est autre que l'azine de BPH. (F. 162°)

Le rendement est de l'ordre de 80% en azine.

Benzophénone diphényl hydrazone

Elle est synthétisée par réaction de la benzophénone sur le chlorhydrate de diphényl hydrazine en milieu acétate de sodium (55)

Cristaux jaunes

Fusion instantanée : 145°C

Analyse élémentaire :

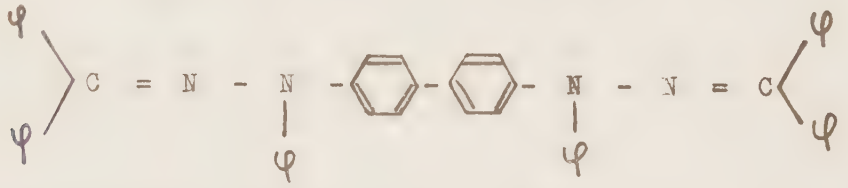
$C_{25}H_{20}N_2$ M = 348

		C	H	N
Calcul	%	86,2	5,75	8,05
Trouvé	%	86,1	5,7	ε

Spectre I.R. : pic à 1600 cm^{-1} correspondant au groupement C = N

R.M.N. : massif entre 7 et 8 ppm correspondant à tous les protons aromatiques.

Dimère de la benzophénone diphényl hydrazone.



Ce produit est obtenu en oxydant à 1,3 V/Ag-Ag^+ , 200 mg de benzophénone diphényl hydrazone en milieu acide afin d'augmenter la solubilité. En fin d'oxydation, comme pour la benzaldéhyde diphényl hydrazone, on réduit à 0 V/Ag - Ag^+ après quoi on agite la solution en milieu carbonate. L'acétonitrile est alors évaporé et le produit obtenu repris par un mélange eau-éther. La phase éthérée est évaporée et le résidu est chromatographié sur alumine neutre, l'éluant employé étant le chloroforme.

Le produit final est recristallisé dans l'éthanol .

Rendement de 60%

Cristaux jaunes

Fusion instantanée : 204°C

Analyse élémentaire :

$C_{50}H_{38}N_4$

	C	H	N
Calculé %	86,5	5,47	8,07
Trouvé %	86,4	5,5	8,06

Spectre de masse

Pic moléculaire m/e = 694

m/e = 347 correspondant à la coupure de l'ion moléculaire entre les deux noyaux benzèniques centraux.

Spectre I.R. : bande à 1600 cm^{-1} caractéristique du groupement C = N

bande à 820 cm^{-1} caractéristique d'un phényl para substitué.

Benzaldéhyde diphényl hydrazone

La benzaldéhyde diphényl hydrazone a été synthétisée par réaction à reflux dans l'éthanol pendant 3 h. du benzaldéhyde sur le chlorhydrate de la N,N diphényl hydrazine. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

Cristaux blancs

Fusion instantanée : 127°C

Analyse élémentaire :

$C_{19}H_{16}N_2$

	C	H	N
Calculé %	83,9	5,88	10,3
Trouvé %	84	5,8	10,2

Spectre I.R. C = N 1590 cm^{-1}

R.M.N. : massif entre 7 et 7,7 ppm (protons aromatiques)

L'hydrogène du CH sort avec les protons aromatiques

Toutes les diphényl hydrazones d'aldéhyde sont synthétisées de la même façon.

Dibenzilidène imino N-N' diphényl n-N' benzidine (BB)

BB a été préparé à partir de 200 mg de BDH dans 50 cm^3 d'acétonitrile. Cette solution a été oxydée à 0,8 V/Ag - Ag^+ (10^{-2} M) puis réduite à 0 V/Ag - Ag^+ ; la solution obtenue a été évaporée et reprise par un mélange eau éther afin d'éliminer le perchlorate de lithium et de récupérer le produit organique dans la phase éthérée qui a ensuite été évaporée.

Le produit obtenu a été chromatographié sur alumine neutre l'éluant employé étant le chloroforme. Après évaporation du chloroforme, nous avons recristallisé dans l'alcool le produit obtenu.

Le rendement est de l'ordre de 50%

Cristaux blancs - Fusion instantanée = 202°C

Analyse élémentaire :

$C_{38}H_{30}N_4$

	C	H	N
Calculé %	84,2	5,5	10,3
Trouvé %	84	5,6	10,1

Spectre de masse : pic moléculaire m/e = 542

Elimination successive de - CH = N° à m/e = 438

m/e = 334

m/e = 271 coupure de l'ion moléculaire entre les deux noyaux benzèniques centraux

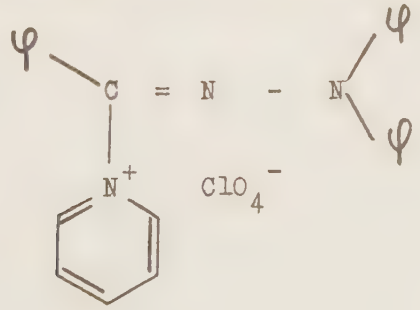
m/e = 168 obtenu à partir de l'ion précédent, il correspond probablement à $\varphi_2 N$

Spectre I.R.

$\nu_C = N$ 1590 cm^{-1}

ν = 823 cm^{-1} correspondant au phényl substitué en para.

Sel de pyridinium de la benzaldéhyde diphényl hydrazone :



Le sel de pyridinium de la benzaldéhyde diphényl hydrazone est obtenu en électrolysant 500 mg de BDH à 0,8 V/Ag-Ag^+ en présence de 500 µl de pyridine dans 50 ml d'acétonitrile ; la solution obtenue a été évaporée et reprise par un mélange eau-éther. Il subsiste un produit insoluble dans l'éther et le chloroforme. Ce produit séché est ensuite recristallisé dans l'éthanol. On obtient un rendement de 90%.

- Cristaux brun orange
- Fusion instantanée : 180°C

Analyse élémentaire :

$C_{24}H_{20}N_3ClO_4$ M = 449,5

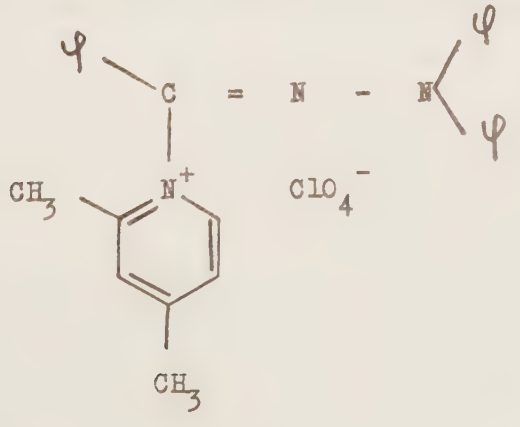
	C	H	N
Calculé %	64	4,45	9,35
Trouvé %	63	4,2	9

Spectre I.R. Bandes caractéristiques de ClO_4^- à 1090 cm^{-1} et à 625 cm^{-1}.

R.M.N. Massif de 15 protons aromatiques entre 6,9 et 7,6 ppm

Les protons pyridinium sortent entre 7,8 et 8,2 ppm

Sel de lutidinium de la benzaldéhyde diphényl hydrazone



Le sel de lutidinium de la benzaldéhyde diphényl hydrazone est obtenu de la même façon que le pyridinium précédent ; le rendement est aussi de l'ordre de 90 %.

- Cristaux jaunes
- Fusion : 210°C (dégradation)

Analyse élémentaire :

$C_{26}H_{24}N_3ClO_4$ M = 477,5

	C	H	N
Calculé %	65,5	5,3	8,6
Trouvé %	65,7	4,92	8,72

Spectre I.R.

ν_{CH} à 2995 cm^{-1}

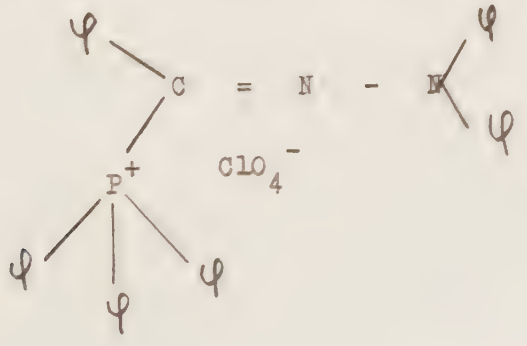
bandes caractéristiques de ClO_4^- à 1090 cm^{-1} et 625 cm^{-1}.

Spectre R.M.N.

à 2,3 ppm, 6 protons correspondants aux 2 CH_3 du groupement lutidine.

Entre 6,8 et 7,7, massif des protons aromatiques comportant aussi les trois protons du cycle de la lutidine.

Phosphonium de la benzaldéhyde diphényl hydrazone



Ce produit est obtenu en oxydant 500 mg de benzaldéhyde diphényl hydrazone à 0,8 V/Ag - Ag^+ en présence de 1 gramme de triphényl phosphine dans 50 ml d'acétonitrile.

En fin d'oxydation, l'acétonitrile est évaporé : le produit restant est lavé à l'eau pour éliminer le perchlorate de lithium. Le produit obtenu est ensuite chromatographié sur alumine neutre, l'éluant employé étant le chloroforme. Après évaporation du chloroforme, le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

- cristaux jaunes pale
- fusion instantanée à 258°C

Analyse élémentaire :

$C_{37}H_{30}N_2P\ ClO_4$ M = 533,3

	C	H	N
Calculé %	83,5	5,63	5,25
Trouvé %	81	5,1	5

Spectre I.R. Bandes caractéristiques de ClO_4^- à 1090 cm^{-1} et 625 cm^{-1}.

Spectre R.M.N. Massif des protons aromatiques entre 6,9 et 7,5 ppm

Cyanure de la benzaldéhyde diphényl hydrazone

Ce produit est obtenu en oxydant 500 mg de benzaldéhyde diphényl hydrazone en présence de 500 mg de cyanure de tétraéthyl ammonium dans 50 ml d'acétonitrile. En fin d'oxydation, l'acétonitrile est évaporé et le produit obtenu extrait par un mélange eau éther. La phase éthérée est évaporée et le produit restant est chromatographié sur alumine neutre, l'éluant étant le chloroforme. Le produit purifié est recristallisé dans l'éthanol et obtenu avec un rendement de 50%

- Cristaux blancs
- Fusion instantanée : 108°C

Analyse élémentaire :

$C_{20}H_{15}N_3$ M = 297

		C	H	N
Calculé	%	81	5,05	14
Trouvé	%	80,74	5,1	13,98

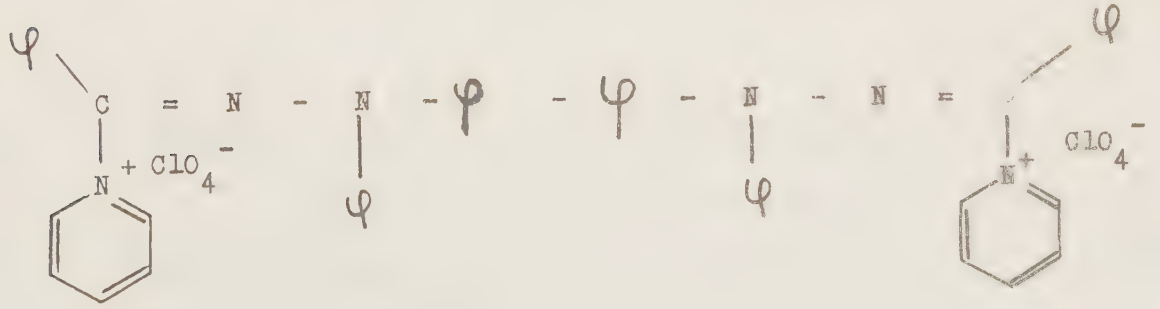
Spectre I.R.

à 2200 cm^{-1} , pic caractéristique du groupement C N

Spectre R.M.N.

Massif des protons aromatiques entre 7 et 7,8 ppm

Dipyridinium de la dibenzilidène imino N-N' diphényl N-N' benzidine



Ce produit est obtenu en oxydant à 1,2 V/Ag - Ag^+ le sel de pyridinium de la benzaldéhyde diphényl hydrazone et en réduisant ensuite à 0 V/Ag - Ag^+. Après évaporation, le produit obtenu est lavé à l'eau, au chloroforme et ensuite recristallisé dans l'éthanol.

- cristaux orangés

Instable au dessus de 200°C

Analyse élémentaire :

$C_{48}H_{38}N_6Cl_2O_8$ M = 897

	C	H	N
Calculé %	64	4,4	9,4
Trouvé %	63	4	9

Spectre I.R.

Bandes à 1085 et à 620 cm^{-1} caractéristique des perchlorates.

Bande à 820 cm^{-1} caractéristique des phényls substitués en para.

Spectre R.M.N.

Protons benzèniques entre 6,9 et 7,6 ppm.

Protons pyridinium entre 7,8 et 8,2 ppm

Tétraphényl - 1, 3, 4, 5 Δ_2 pyrazoline (TEHP)

Nous avons suivi une méthode préparative publiée par SEIDEL (56) pour obtenir la tétraphenyl 1, 3, 4, 5 Δ_2 pyrazoline

- cristaux blanc verdâtre

- Fusion instantanée 168°C

- Analyse élémentaire :

$C_{27} H_{22} N_2$

		C	H	N
Calculé	%	86,60	5,92	7,48
Trouvé	%	86,30	6,01	7,62

Spectre I.R.

Bande intense à 1600 cm^{-1} caractéristique du groupement C = N

Spectre de R.M.N.

Entre 7 et 7,7 ppm, nous avons le massif des protons aromatiques dans lequel doivent se trouver également les deux protons du cycle pyrazolique.

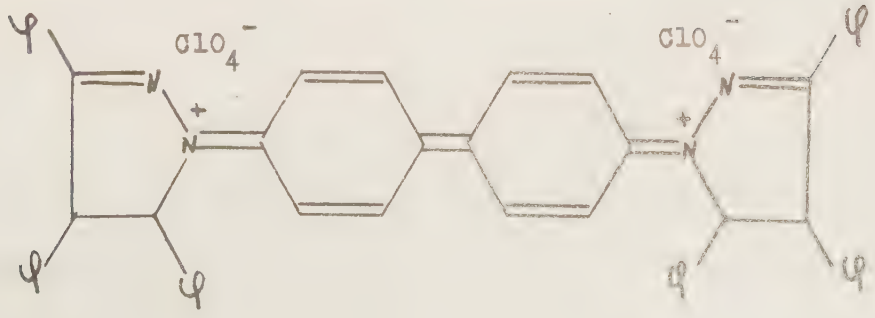
Spectre de masse :

pic moléculaire m/e = 374

m/e = 373 élimination de °H très faible

m/e = 297 élimination de φ

Perchlorate du dimère de la pyrazoline



Ce produit est obtenu par oxydation à 1 V/Ag-Ag^+ de 500 mg de TEHP dans 50 ml d'acétonitrile. En fin d'oxydation, nous isolons un produit de coloration bleue.

- Fusion - décomposition 210°C

Analyse élémentaire :

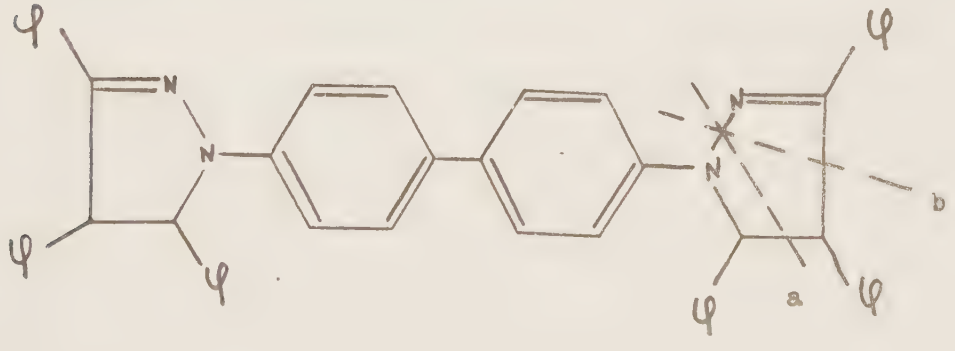
$C_{54}H_{42}N_4Cl_2O_8$

	C	H	N
Calculé %	68,50	4,44	5,51
Trouvé %	68,70	4,24	5,94

Spectre I.R.

Deux bandes caractéristiques des perchlorates à 1100 cm^{-1} et 630 cm^{-1}.

Bis [Triphényl - 3, 4, 5 dihydro - 4,5 pyrazolyl - 1] 4, 4' biphényl



Ce produit est obtenu en réduisant à 0 V/Ag - Ag^+ la solution précédente de perchlorate du dimère de la pyrazoline. En fin de réduction, l'acétonitrile est évaporé et le produit une fois lavé à l'eau est chroma-

tographié sur alumine neutre, l'éluant employé étant le chloroforme.

Le produit obtenu est recristallisé dans l'acétonitrile.

- cristaux jaunes
- Fusion instantanée - 311°C

Analyse élémentaire :

$C_{54}H_{42}N_4$

	C	H	N
Calculé %	86,90	5,62	7,5
Trouvé %	86	5,72	7,40

Spectre de masse

Pic moléculaire m/e 746

m/e 643 soit élimination de 103 uma correspondant à φ - CN c'est-à-dire à la rupture b.

m/e 553 élimination de 193 uma

rupture (a)

m/e 193

Spectre I.R.

Entre 800 et 820 cm^{-1} , bandes caractéristiques des phényls para substitués. A 1600 cm^{-1} bande caractéristique du

$\rangle C = N -$

Bis [triphényl- 3, 4, 5 pyrazolyl - 1] - 4, 4' biphenyl

Ce produit est obtenu en oxydant 500 mg de pyrazoline (TEHP) à 0,8 V/Ag - Ag^+ en présence de carbonate de sodium. Après traitement identique au précédent, nous obtenons un produit solide blanc qui recristallise très mal.

Point de fusion - 365°C (recristallisé dans le dioxane)

Analyse élémentaire :

$C_{54}H_{38}N_4$

		C	H	N
Calculé	%	87,30	5,12	7,55
Trouvé	%	87,55	5,13	7,31

Spectre de masse :

pic moléculaire m/e = 742

Tétraphényl - 1, 3, 4, 5 pyrazole

La tétraphényl - 1, 3, 4, 5 pyrazoline est oxydée à 0,8 V/Ag-Ag^+ en présence d'un excès de pyridine. Le produit final est chromatographié sur alumine, l'éluant utilisé étant le chloroforme. Nous obtenons deux fractions. La première fraction contient un produit pur avec un rendement de 70 %, c'est le tétraphényl 1, 3, 4, 5 pyrazole qui est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

Point de fusion : 218°C

Analyse élémentaire :

$C_{27}H_{20}N_2$

		C	H	N
Calculé	%	87,10	5,37	7,53
Trouvé	%	87,63	5,17	7,63

Spectre de masse

Pic moléculaire m/e = 372

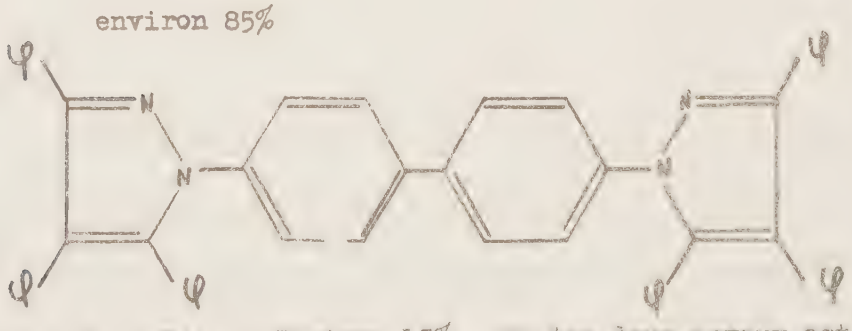
m/e = 267 correspondant à l'élimination de φ - N = N'

la seconde fraction obtenue après chromatographie n'est pas un produit pur mais un mélange de deux composés que nous n'avons pas pu séparer. Nous avons cependant pu en déterminer la composition grâce à l'utilisation de la spectro de masse.

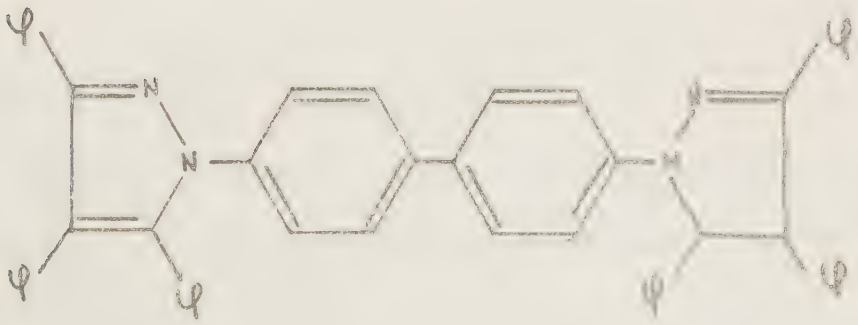
Le produit analysé contient les deux molécules suivantes :

1 - M = 742

environ 85%



2 - M = 744 - Environ 15% un des deux noyaux est hydrolysé.



(Para méthoxy phényl 1) diphényl 3, 5 Δ_2 pyrazoline

La para methoxy phényl 1 diphényl 3, 5 Δ_2 pyrazoline est synthétisé en faisant réagir le chlorhydrate de paramethoxy phenyl hydrazine avec le benzylidène acétophénone à reflux pendant une heure dans l'éthanol (57). Après refroidissement, le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

- Cristaux jaunes
- Fusion instantanée : 140°C

Analyse élémentaire :

$C_{22}H_{20}N_2O$ M = 328

	C	H	N
Calculé %	80,5	6,1	8,55
Trouvé %	80,06	6,1	8,63

Spectre I.R.

Bande à 1600 cm^{-1} caractéristique du groupement

$\rangle C = N - C$

Spectre de R.M.N.

Entre 2,7 et 4,2 ppm et 6,8 et 5,9 ppm, nous avons un spectre A B X caractéristique des couplages des trois protons de l'hétérocycle. A 3,63 ppm nous avons un pic correspondant au groupement OCH_3 et entre 6,8 et 8, un massif correspondant aux protons des phényls.

(Para méthoxy phényl 1) diphényl 3,5 pyrazole

Ce produit est obtenu en oxydant 500 mg de pyrazoline correspondant à 0,8 V/Ag - Ag^+ 10^{-2}M en presence de carbonate de sodium ou de

pyridine en excès dans 50 ml d'acétonitrile.

En fin d'oxydation, après évaporation de l'acétonitrile, le produit obtenu est lavé à l'eau et ensuite chromatographié sur silice, l'éluant étant le chloroforme. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

- cristaux blancs
- point de fusion : 125°C

Analyse élémentaire : $C_{22}H_{18}N_2O$ - M = 326

		C	H	N
Calculé	%	81	5,5	8,6
Trouvé	%	80	5,7	8,55

Spectre de R.M.N.

A 4,2 ppm apparaît un pic correspondant aux 3 protons du groupement méthoxy.

Les protons aromatiques sortent entre 7 et 8,5 ppm.

Le CH de l'hétérocycle semble sortir parmi les protons aromatiques à 7,2 ppm.

(Para nitro phényl 1) diphényl 3, 5 Δ_2 pyrazoline

Ce produit est préparé par réaction à reflux dans l'éthanol du benzilidène acétophénone et de la para nitro phényl hydrazine. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

- cristaux oranges

- Fusion instantanée : 185°C

Analyse élémentaire :

$C_{21}H_{17}N_3O_2$ M = 343

	C	H	N
Calculé %	73,5	4,95	12,25
Trouvé %	73,6	4,84	[illegible]

Spectre I.R.

Bandes intenses à 1600 cm^{-1} caractéristiques des groupements $\geq C = N -$ et $- NO_2$

Spectre R.M.N.

Spectre ABX entre 3 et 4,3 ppm et entre 5,2 et 5,7 ppm correspondant aux 3 protons de l'hétérocycle. Les protons aromatiques sortent entre 6,9 et 8,3 ppm.

(Para nitro phényl 1) diphényl 3,5 pyrazole

Ce produit est obtenu en oxydant 500 mg de la pyrazoline précédente à un potentiel de 1 V/Ag - Ag^+ 10^{-2}M dans 50 ml d'acétonitrile. Le produit obtenu en fin d'oxydation est lavé à l'eau et chromatographié sur alumine neutre, l'éluant employé étant le chloroforme. Nous obtenons alors deux fractions.

La première fraction est évaporée et le produit recristallise dans l'éthanol. Nous obtenons ainsi le pyrazole suivant :

Rendement = 40%

Cristaux blancs

Fusion instantanée : 122°C

Analyse élémentaire :

$C_{21}H_{15}N_3O_2$

	C	H	N
Calculé %	74	4,4	12,32
Trouvé %	74,2	4,3	12,1

Spectre de masse

Pic moléculaire m/e = 341

m/e = 311 correspondant à l'élimination de NO_2

m/e = 207 correspondant à l'élimination de $NO_2\varphi - N - N^{\bullet}$

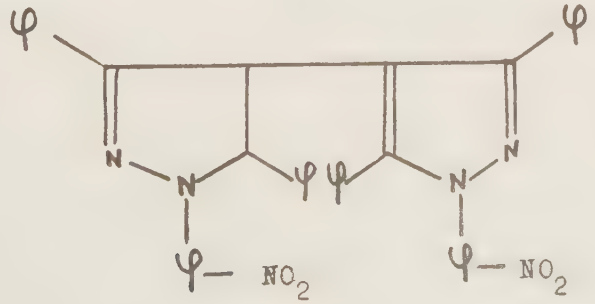
Spectre I.R.

à 1600 cm^{-1} , bande caractéristique du groupement NO_2

Spectre de R.M.N.

Le proton de l'hétérocycle sort nettement à 7,05 ppm. Les 14 protons aromatiques sortent entre 7,4 et 7,8 ppm.

La deuxième fraction est évaporée et le produit également recristallisé dans l'éthanol. Nous obtenons :



Rendement : 30 %

Cristaux jaunes

Fusion à partir de 165°C

Analyse élémentaire :

$C_{42}H_{30}N_6O_4$

		C	H	N
Calculé	%	74,9	4,4	12,32
Trouvé	%	74	4,2	12

Spectre de masse

pic moléculaire : m/e = 682

Spectre I.R.

Deux bandes entre 1550 et 1650 cm^{-1} correspondant certainement au groupements NO_2 et C = N -

Spectre R.M.N.

Entre 7 et 8 ppm massif des protons aromatiques. à 6,8 ppm massif mal défini pouvant correspondre aux deux protons de l'hétérocycle non aromatique.

N méthyl, 3, 5 para méthoxy diphényl Δ_2 pyrazoline

On prépare tout d'abord le para méthoxy benzylidène para méthoxy acétophénone suivant la méthode de Otto NEUNHOEFFER (58). Ce produit est ensuite dissout dans l'alcool et on ajoute de la N méthyl hydrazine en

excès. La réaction est instantanée. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol. On obtient ainsi la N méthyl-3,5 para méthoxy diphényl Δ_2 pyrazoline.

Cristaux blancs

Fusion instantanée : 104°C

Analyse élémentaire :

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ - M = 296

	C	H	N
Calculé %	73	6,75	9,45
Trouvé %	72,6	6,7	9,5

Spectre I.R.

Bande intense à 1610 cm^{-1} caractéristique du groupement $\rangle C = N$

A 2850 cm^{-1} , bande correspondant au C - H aliphatique

A 830 cm^{-1} bande correspondant aux phényles substitués en para par OMe.

Spectre de R.M.N.

A 2,8 ppm nous avons un pic correspondant aux trois protons du $N - CH_3$. A 3,85 ppm nous avons un pic dû aux 6 protons des groupements méthoxy. Entre 2,7 et 4,3 ppm nous avons un spectre ABX correspondant aux trois protons de l'hétérocycle. Les 8 protons aromatiques sortent entre 6,7 et 7,8 ppm.

N méthyl 3,5 para méthoxy diphényl pyrazole

Ce produit est obtenu en oxydant 500 mg de NMP à 0,6 V/Ag-Ag^+ 10^{-2} M dans 50 ml d'acétonitrile en présence de pyridine en excès. En fin d'oxydation, l'acétonitrile ayant été évaporé, le produit obtenu est lavé et ensuite chromatographié sur alumine neutre, l'éluant étant le chloroforme. On obtient ainsi le N méthyl 3,5 para méthoxy diphényl pyrazole qui est recristallisé dans l'éthanol.

Cristaux blancs

Point de fusion instantanée : 105°C

Analyse élémentaire :

$C_{18}H_{18}N_2O_2$

	C	H	N
Calculé %	73,5	6,12	9,53
Trouvé %	73,0	6,1	9

Spectre de masse

ion moléculaire m/e = 294

m/e = 279 correspondant à l'élimination de CH_3

m/e = 251 correspondant à l'élimination de

$CH_3 - N - N$.

Spectre de R.M.N.

Les protons des 2 méthoxy et les 3 protons du méthyl sortent entre 3,7 et 3,9 ppm (3 pics)

Le proton de l'hétérocycle sort en un pic bien défini à 6,45 ppm

Les protons aromatiques sortent entre 6,7 et 8 ppm.

B I B L I O G R A P H I E

(1) - Lee Irwin SMITH, Kenneth et L. HOWARD — Org. [illegible]

(2) - H.J. BESTMANN et H. FRITZSCHE — Chem. Ber. 94 - 2477 - (1961)

(3) - D.H.R. BORTON, R.E. O'BRIEN et STERNELL — J. Chem. Soc. [illegible]

(4) - C. WINTER — Tetrahedron Lett. 20 - 1595 - 8 (1969)

(5) - Ila BHATNAGAR et M.V. GEORGE — J. Org. Chem. 32 - 2252 - 56 (1967

(6) - F. PRAGST, W. HUBNER et W. JUGELT — J. Prakt. Chem. 312 - (1970)

(7) - G. CAUQUIS et M GENIES — Tetrahedron Letters. 2903 (1970)

(8) - G. CAUQUIS et M GENIES — Tetrahedron letters. 3403 (1970)

(9) - S. HUNIG — J. Chemical education - 734 (1969)

(9') - G. CAUQUIS et M GENIES — Tetrahedron Letters. 3959 (1970)

(10) - G. BARBEY et C. CAULLET — Tetrahedron letters. 1717 (1974)

(11) - Lutz SCHADER — Tetrahedron letters. 2977-80 (1971

(12) - S.G. BEECH et Al — J. Chem. Soc. 4686 (1952)

(13) - K.AUWERS et HEIMKE — Ann. 4686 (1952)

(14) - R. KUHN et K. HENKEL — Liebig Ann. Chem. 549-279 (1941)

(15) - L. KNORR'S — Chem. Ber

(16) - M.M.R. LOCQUIN-HEILMANN — Bull Soc. Chim. 869-888 (1929)

(17) - I.I. GRONDBERG AN. KOST — Z. Obsc. Chim. 29 - 658 - (1959)

(18) - K.V. AUWERS- P. HEINKE — Liebig Ann. Chem. 458-187 (1924)

(19) - L.I. SMITH - K.L. HOWARDS — J. Amer. Chem. Soc. 65-159 (1943)

(20) - W. RIED, R. LANTZSCH — Chem. Ber. 102 - 378 - (1969)

(21) - I. BHATNAGAR, H.V. GEORGE — Tetrahedron - 24 - 1293 (1968)

(22) - W.A.F. GLADSTON - R.O. NORMAN — J. Chem. Soc. 1536 - (1966)

(23) - L. SZUCS, J. DURINDA - E. MISIKOVA, A. BRANDLENOVA, M. KADUCOVA, J. HEGER — Chem. Zvesti [illegible] (1972)

(24) - HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILLICH H. KUPFER — Tetrahedron - 17-3 (1962)

(25) - F. STRAUS - C. MUFFAT, W. HEITZ — Ber. 51 - 1457 (1935)

(26) - R.P. DODWAD Math. T.C. WELLER — Proc. Ind. Acad. Sci. 2A -438 - (1935)

(27) - F. PRAGST - B. SIEFKE — J. Prakt.. Chem. 315-549-564 (1973)

(28) - G. HILGETAZ — Z. Chem. 236-237 (1974)

(29) - F. PRAGST. B. SIEFKE — J. Pracht Chem. 316-267-285 (1974)

(30) - W.A. PLESKOV — J. Phy. Chem. U.S.S.R. 22 - 3351 (19

(31) - G. CHARLOT - J. BADOZ LAMBLING et B. TREMILLON — Les réactions électrochimiques Masson - PARIS (1959)

(32) - A. SEVICH — Coll. Czech. Chem. Comm. 13-349 (1948)

(33) - J.E.B. RANDLES — Trans Faraday Soc. 44-327 (1948)

(34) - NICHOLSON, R.S. SCHAIN — Anal. Chem. 36-706 - (1964)

(36) - NICHOLSON — Anal. Chem. 38 - 1406 (1966)

(37) - J.M. SAVEANT et VIANELLO — Electrochem. Acta - 12 - 629 (1967)

(38) - A. DUPRE - C. CAULLET — Bull. Soc. Chim. 1743 (1974)

(39) - BONNATERRE et CAUQUIS — J. Electroanalyt. Chem. 32-199 (1971

(40) - T. MIZAGUCHI et R.N. ADAMS — J. Chem. Soc. 84- 2058 (1962)

(41) - E.T. SEO, R.F. NELSON, J.M. FRITSCH L.S. MARCAUX , DW. LEEDY et R.N. ADAMS — J. Amer. Chem. Soc. 88 - 3498 (1966)

(42) - G. BARBEY, D. DELAHAYES et C. CAULLET — Bull. Soc. Chim. 9 - 3379 (1971)

(43) - G. BARBEY et C. CAULLET — Tetrahedron Letters 18 - 1717 (1974)

(44) - R.N. ADAMS — Electrochemistry at solid electrodes p. 221

(45) - H.J.S. SAND — Phil. Mag. 1. 45 (1901)

(46) - A.C. TESTA et W.H. REINMUTH — Anal. Chem. 33 - 1320 (1961)

(47) - V.D. PARKER, K. NYBERG et L. EBERSON — J. Electroanal Chem. 22 - 150-152 (1969)

(48) - V.D. PARKER et L. EBERSON — Chemical Communication p. 451 (1968)

(49) - P. CORBON, G. BARBEY, A. DUPRE, C. CAULLET — Bull. Soc. Chim. 768 - (1974)

(50) - B. MILLER et S. BRUCKENSTEIN — J. Electrochem. Soc. - 117 - 1032 (1870)

(51) - S.C. CREASON et R.F. NELSON — Electroanal. Chem. 27 - 189 (1970)

(52) - E.M.M. GENIES — Thèse de doctorat es Sciences physiqu (1972)

(53) - J.P. BILLON — J. Electroanal. Chem. 1 - 486 - (1960)

(54) - O.W. WEKSTER W. MAKLEV et E.E. BENSOV — J.A.C.S. 84 - 3678 - (1962)

(55) - R. CUISA et L VECCHIOTTI — Gazz. Chim. Ital. 52 - 128 - 34 - (1926)

(56) - R. HUISGEN et SEIDEL — Tetrahedron 17 - 3 - 29 (1962)

(57) - Kurt WALTER KLUPFEL HANS R. STUMPF — Ger - 1060 - 713 (1959)

(58) - OTTO NEUNHOEFFER et DIETRICH ROSAHL — Chem. Ber. 86 - 226 - 31 - (1953)

P L A N

Introduction 1

CHAPITRE I - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA BENZOPHENONE HYDRAZONE 12

I - Voltampérométrie et oxydation en milieu neutre 12

II - Voltampérométrie et oxydation en milieu basique 13

III - Oxydation préparative 14

IV - Interprêtation des résultats 14

CHAPITRE II - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA BENZOPHENONE DIPHENYL HYDRAZONE 19

I - Voltampérométrie et voltamétrie cyclique en milieu neutre non tamponné 19

II - Etude en milieu acide 22

III - Oxydation à potentiel contrôlé 22

a - Evolution de la courbe voltampérométrique 22

b - Interprétation 25

c - Résonance para magnétique électronique 28

d - Etude spectrophotométrique 28

e - Comportement électrochimique des produits d'oxydation 29

IV - Oxydation préparative 32

CHAPITRE III - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA BENZALDEHYDE DIPHENYL HYDRAZONE 33

I - Etude en milieu neutre non tamponné 33

1 - Voltampérométrie et voltamétrie cyclique 33

2 - Etude chronopotentiométrique 36

3 - Oxydation électrochimique de BDH 41

a - Evolution de la courbe voltampérométrique 41

b - Interprétation 41

c - Résonance para magnétique électronique 42

d - Etude spectrophotométrique 46

e - Comportement électrochimique de BB^{2+} 46

4 - Oxydation préparative 47

II - Etude en milieu basique 49

1 - Voltampérométrie 49

2 - Oxydation électrochimique de BDH en milieu nucléophile basique 50

3 - Comportement électrochimique du sel de pyridinium 53

CHAPITRE IV - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA TETRAPHENYL 1,3,4,5 Δ_2 PYRAZOLINE 55

1 - Voltampérométrie et voltamétrie cyclique 55

2 - Etude chronopotentiométrique 59

3 - Oxydation électrochimique en milieu neutre non tamponné 59

a - Evolution de la courbe voltampérométrique 59

b - Interprétation 60

c - Résonance para magnétique électronique 63

d - Etude spectrophotométrique 63

e - Comportement électrochimique de $D = D^{2+}$ 64

4 - Oxydation préparative 66

II - Oxydation électrochimique en milieu basique 69

1 - Voltampérométrie et voltamétrie cyclique 69

2 - Etude en présence de pyridine 69

3 - Etude en présence de carbonate de sodium 74

CHAPITRE V - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA PARA METHOXY PHENYL 1 DIPHENYL-3,5 Δ_2 PYRAZOLINE 77

I - VOLTAMPEROMETRIE ET VOLTAMETRIE CYCLIQUE 77

II - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE EN MILIEU NEUTRE NON TAMPONNE 82

1 - Oxydation électrochimique au niveau de la lère vague 82

2 - Oxydation électrochimique au niveau de la seconde vague 85

III - Oxydation électrochimique en milieu basique 90

1 - Courbe intensité potentiel 90

2 - Voltamétrie cyclique 90

3 - Oxydation préparative 91

CHAPITRE VI - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA PARA NITRO PHENYL-1 DIPHENYL-3,5 Δ_2 PYRAZOLINE 93

I - Voltampérométrie et voltamétrie cyclique 93

II - Oxydation électrochimique de PNP 97

CHAPITRE VII - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA N METHYL-3,5 PARA METHOXY DIPHENYL Δ_2 PYRAZOLINE 101

I - Voltampérométrie et oxydation à potentiel contrôlé en milieu neutre non tamponné 101

II - Etude en milieu acide 102

III - Voltampérométrie et oxydation à potentiel contrôlé en milieu basique 104

IV - Voltamétrie cyclique 104

V - Interprétation des résultats 107

CONCLUSION 110

PARTIE EXPERIMENTALE 111

BIBLIOGRAPHIE 138